RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 20 febbraio 1910.

F. D' Ovidio Vicepresidente.

MEMORIE E NOTE
DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Matematica. — *Questioni generali sulle equazioni integrali ed integro-differenziali.* Nota del Socio Vito Volterra.

§ 1. — Funzioni permutabili e loro composizione.

1. Due funzioni finite e continue $F_1(x,y)$ e $F_2(x,y)$ tali che

$$\text{(A)} \qquad \int_x^y F_1(x,\xi)\,F_2(\xi,y)\,d\xi = \int_x^y F_2(x,\xi)\,F_1(\xi,y)\,d\xi\,,$$

si diranno *permutabili* e l'operazione precedente si dirà la loro *composizione*. $F_1(x,y)$, $F_2(x,y)$ si chiameranno *componenti* e l'integrale ottenuto *resultante*.

Denoteremo la funzione *resultante* con

$$F_1F_2(x,y) \quad \text{o} \quad F_2F_1(x,y),$$

e più semplicemente con F_1F_2 o F_2F_1 quando non vi sia dubbio che possa nascere confusione col prodotto delle due funzioni.

2. Teorema I. *Dato un sistema di funzioni permutabili fra loro, tutte le funzioni che possono ottenersene per composizione sono permuta-*

bili fra loro e colle funzioni date e l'operazione di composizione gode delle stesse due proprietà commutativa ed associativa della moltiplicazione.

Date le funzioni $F_1(x,y)$, $F_2(x,y) \dots F_n(x,y)$ permutabili, si intenderà con $F_1 F_2 \dots F_n(x,y)$ ciò che si trova componendo F_1 con F_2, quindi componendo la resultante con F_3, poscia componendo la nuova resultante ottenuta con F_4 e così via di seguito. Per i teoremi enunciati l'ordine con cui si prendono $F_1 F_2 \dots F_n$ (*componenti*) non altera il valore della loro *resultante* $F_1 F_2 \dots F_n(x,y)$. Questa, quando non possa nascere confusione, si denoterà ancora più semplicemente con $F_1 F_2 \dots F_n$.

Se le componenti $F_1, F_2 \dots F_n$ sono eguali fra loro $F_1 F_2 \dots F_n(x,y)$ si denoterà con $F_1^n(xy)$ o più semplicemente con F_1^n. Il nuovo simbolo soddisfarà alle stesse leggi delle potenze.

3. Teorema II. *Tutte le funzioni ottenute per somma e per sottrazione da funzioni permutabili sono permutabiti fra loro e colle funzioni primitive e per comporre dei polinomii i cui termini siano funzioni permutabili basterà applicare la regola dei prodotti dei polinomii.*

§ 2. — Funzioni permutabili con una costante. Estensione della composizione.

4. Teorema III. *Tutte le funzioni permutabili con una costante sono della forma* $F(y-x)$.

Che le funzioni della detta forma siano permutabili con una costante è evidente. Che non ve ne siano altre si riconosce osservando che, se [Vedi form. (A)]

$$\int_x^y F(x,\xi)\,d\xi = \int_x^y F(\xi,y)\,d\xi = \Phi(x,y),$$

sarà

$$-\frac{\partial \Phi}{\partial x} = \frac{\partial \Phi}{\partial y} = F(x,y)$$

e quindi Φ, ed in conseguenza F, saranno funzioni di $y-x$.

Noi escluderemo per adesso dalle nostre considerazioni tali funzioni.

5. Se a è un parametro indipendente da x e y intenderemo con $aF_i(x,y)$ il prodotto di a per la funzione $F_i(x,y)$ e avremo che $aF_i(x,y)$, $bF_s(x,y)$ saranno permutabili. Componendole otterremo $abF_iF_s(x,y)$, quindi potremo dire che *combinando linearmente delle funzioni permutabili, moltiplicate per coefficienti costanti, otterremo delle funzioni permutabili, la cui composizione si otterrà colla regola del prodotto dei polinomii.*

6. Se a e b sono costanti le funzioni $\theta(x,y) = a + F_i(x,y)$ e $\psi(x,y) = b + F_s(x,y)$ non apparterranno all'insieme delle funzioni permu-

tabili colle funzioni date. Però noi estenderemo l'operazione della composizione scrivendo

$$\theta F_r(x,y) = F_r\theta(x,y) = aF_r(x,y) + F_rF_i(xy)$$
$$\psi\theta(x,y) = \theta\psi(x,y) = ab + aF_s(x,y) + bF_i(x,y) + F_iF_s(x,y)$$

e, se non potrà nascere confusione, sostituiremo anche a $F_r\theta(x,y)$, $\theta\psi(x,y)$ respettivamente $F_r\theta$, $\theta\psi$. Con questa estensione le proprietà precedentemente enunciate della composizione restano sempre soddisfatte.

§ 3. — Serie di funzioni permutabili.

7. Teorema IV. *Abbiasi la serie di potenze*

$$(1) \qquad \sum_0^\infty{}_{i_1} \sum_0^\infty{}_{i_2} \cdots \sum_0^\infty{}_{i_n} a_{i_1 \ldots i_n} z_1^{i_1} z_2^{i_2} \ldots z_n^{i_n}$$

delle variabili complesse $z_1, z_2, \ldots z_n$, *la quale sia convergente per* $|z_1| < R_1$, $|z_2| < R_2, \ldots |z_n| < R_n$. *Se noi sostituiamo a* $z_1, z_2, \ldots z_n$ *respettivamente le funzioni permutabili* $F_1(x,y), F_2(x,y), \ldots F_n(x,y)$, *e intendiamo che i simboli di prodotti e di potenze applicate a queste funzioni rappresentino le operazioni di composizione, otterremo una serie convergente. Se* $a_{00\ldots0}$ *sarà nulla, la somma delle serie sarà una funzione di* x, y *permutabile colle funzioni date.*

8. È da notare come questo teorema ci offre un mezzo di passare dalla serie (1), convergente in generale quando i moduli di $z_1, z_2, \ldots z_n$ sono inferiori a certi limiti, ad un'altra convergente comunque grandi siano i valori assoluti di $F_1, F_2, \ldots F_n$, purchè finiti; esso poi ci permette di estendere le espressioni di funzioni permutabili e ci dà nuovi modi per eseguire le operazioni di composizione.

Abbiasi infatti una espressione analitica qualsiasi

$$(2) \qquad F(z_1, z_2, \ldots z_n)$$

la quale sia sviluppabile in una serie di potenze intere e positive di $z_1, z_2 \ldots z_n$ convergente in un certo intorno di $z_1 = z_2 = \cdots = z_n = 0$; noi intenderemo con

$$(3) \qquad F(F_1, F_2, \ldots, F_n)$$

ciò che si trova sostituendo nella serie alle $z_1, z_2, \ldots z_n$ le $F_1, F_2, \ldots F_n$ e supponendo che i simboli di prodotti e di potenze rappresentino operazioni di composizione.

Restano così definite, per esempio, le espressioni

$$\frac{F_1}{a-F_1}=\frac{F_1}{a}+\frac{F_1^2}{a^2}+\frac{F_1^3}{a^3}+\cdots$$

$$\sqrt{a+F_1}=\frac{1}{\sqrt{a}}\left(1+\frac{1}{2}\frac{F_1}{a}+\frac{\frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}-1\right)}{1.2}\frac{F_1^2}{a^2}+\cdots\right),$$

in cui le potenze di F_1 rappresentano operazioni di composizione applicate ad F_1 e si suppone fissato il segno di $\sqrt{a}$.

Così pure resta definito un prodotto infinito

$$F_1\left(1-\frac{F_1^2}{1}\right)\left(1-\frac{F_1^2}{4}\right)\left(1-\frac{F_1^2}{9}\right)\cdots$$

Se avremo poi due espressioni analitiche $\mathbf{F}(F_1, F_2 \ldots F_n)$, $\Phi(F_1, F_2 \ldots F_n)$ della natura sopra considerata la loro composizione si farà colle regole con cui si fa il prodotto ordinario delle due espressioni analitiche stesse. Così la resultante di $\sqrt{a+F_1}$ con $\sqrt{b+F_2}$ potrà scriversi $\sqrt{(a+F_1)(b+F_2)}$, quando si fissino convenientemente i segni. Inoltre tutte quelle trasformazioni che non alterano una espressione analitica potranno essere eseguite sopra una espressione (3). Così componendo $\frac{F_2}{a+F_1}$ con $a+F_1$ otterremo $\frac{F_2}{a+F_1}(a+F_1)=F_2$.

§ 4. — Risoluzione generale di equazioni integrali.

9. Abbiasi una funzione analitica del tipo (1)

$$\mathbf{F}(z_1, z_2, \ldots, z_n). \tag{1'}$$

Scriviamo l'equazione

$$\mathbf{F}(z_1, z_2, \ldots, z_n) = 0. \tag{4}$$

Consideriamo z_n come funzione implicita di $z_1, z_2, \ldots z_{n-1}$ e supponiamo che un ramo di z_n si annulli per $z_1 = z_2 = \cdots = z_{n-1} = 0$ e che questo punto non sia un punto di diramazione del ramo stesso. Allora potremo sviluppare questo ramo nell'intorno di $z_1 = z_2 = \cdots = z_{n-1} = 0$ in una serie

$$z_n = \sum_0^\infty{}_{i_1} \sum_0^\infty{}_{i_2} \cdots \sum_0^\infty{}_{i_{n-1}} b_{i_1 \ldots i_{n-1}} z_1^{i_1} z_2^{i_2} \ldots z_{n-1}^{i_{n-1}} \tag{5}$$

essendo $b_{0\ldots0} = 0$.

Sostituiamo ora nella (4) a $z_1, z_2 \dots z_n$ le $F_1, F_2 \dots F_n$, secondo quanto dicemmo nel § precedente. Se consideriamo F_n come incognita, avremo una equazione integrale in cui i valori della F_n non compariranno linearmente. Se ora nella (5) sostitueremo a $z_1, z_2 \dots z_{n-1}$ le $F_1, F_2 \dots F_{n-1}$ otterremo una serie convergente ed essa sarà soluzione della equazione integrale.

È notevole osservare che, *mentre la serie* (5) *esprime la soluzione dell'equazione* (4) *solo quando i moduli di* $z_1, z_2 \dots z_{n-1}$ *sono al disotto di certi limiti, la serie*

$$\sum_0^\infty{}_{i_1} \sum_0^\infty{}_{i_2} \cdots \sum_0^\infty{}_{i_{n-1}} b_{i_1 \dots i_{n-1}} F_1^{i_1} \dots F_{n-1}^{i_{n-1}}(x, y) ,$$

ci darà la soluzione dell'equazione integrale $\mathbf{F}(F_1, F_2 \dots F_n) = 0$ *comunque grandi siano i moduli delle funzioni* $F_1, F_2 \dots F_{n-1}$, *purchè siano finiti.*

Così, per esempio, se si vuol trovare la funzione $S(x, y)$ quando si conosca $R(x, y)$ data da

$$R(x, y) = S(x, y) + \frac{S^2(x, y)}{2!} + \frac{S^3(x, y)}{3!} + \dots + \frac{S^n(x, y)}{n!} + \dots$$

in cui

$$S^n(x, y) = \int_x^y S^{n-1}(x, \xi)\, S(\xi, y)\, d\xi$$

si otterrà

$$S(x, y) = R(x, y) - \frac{1}{2} R^2(x, y) + \frac{1}{3} R^3(x, y) - \dots + \frac{(-1)^n}{n} R^n(x, y) + \dots$$

ove

$$R^n(x, y) = \int_x^y R^{n-1}(x, \xi)\, R(\xi, y)\, d\xi .$$

e non dovremo porre alcuna limitazione per i valori assoluti di $S(x, y)$, $R(x, y)$, purchè siano finiti.

10. Supponiamo in particolare che la (4') sia un polinomio razionale e intero in z_n di grado m, in modo che l'equazione (4) sia di grado m, allora ponendo $F_n = f$, l'equazione integrale si scriverà

$$(a_m + \Phi_m) f^m + (a_{m-1} + \Phi_{m-1}) f^{m-1} + \dots + (a_1 + \Phi_1) f = \Phi_0$$

in cui $\Phi_0, \Phi_1, \dots \Phi_m$ sono funzioni permutabili fra loro e colle $F_1, F_2 \dots F_n$, e $a_1, a_2 \dots a_m$ sono costanti. Ammetteremo $a_1 \lesseqgtr 0$ per escludere la diramazione, come abbiamo detto precedentemente. Chiameremo la precedente equazione integrale una equazione integrale di grado m e ne avremo la soluzione colla regola precedentemente data, mediante uno sviluppo in serie, sempre convergente, che sarà una funzione permutabile colle funzioni date. È evidente

che allo sviluppo in serie potremo sostituire come equivalente una espressione analitica qualunque che conduca allo stesso sviluppo.

La teoria può facilmente estendersi ai sistemi di equazioni.

§ 5. — Equazioni integrali di 1° e 2° grado.

11. Supponiamo che l'equazione integrale sia di primo grado, cioè

$$f(x,y)+\int_x^y \Phi_1(x,\xi)\,f(\xi,y)\,d\xi=\Phi_0(x,y)$$

con Φ_0 e Φ_1 funzioni permutabili.

La soluzione sarà

$$f(x,y)=\frac{\Phi_0(x,y)}{1+\Phi_1(x,y)}=\Phi_0(x,y)-\Phi_0\Phi_1(xy)+\Phi_0\Phi_1^2(x,y)-\cdots$$

Se $\Phi_0=\Phi_1$ otteniamo il *primo ed il secondo principio* per la risoluzione delle equazioni integrali lineari cioè il *principio di convergenza* ed il *principio di reciprocità* che abbiamo svolto in Memorie precedenti [1], partendo dal concetto che le equazioni integrali possono riguardarsi come il caso limite di equazioni in cui il numero delle incognite e delle equazioni cresce indefinitamente.

12. Consideriamo l'equazione integrale di 2° grado, cioè

$$a_1 f(x,y)+\int_x^y \Phi_1(x,\xi)\,f(\xi,y)\,d\xi+a_2\int_x^y f(x,\xi)\,f(\xi,x)\,d\xi$$
$$+\int_x^y \Phi_2(x,\xi)\,d\xi\int_\xi^y f(\xi,\xi_1)\,f(\xi_1,y)\,d\xi_1=\Phi_0(x,y)$$

in cui a_1, a_2 sono costanti e $\Phi_0(x,y)$, $\Phi_1(x,y)$, $\Phi_2(x,y)$ sono funzioni permutabili, $a_1 \gtrless 0$.

La soluzione sarà

$$f=\frac{-(a_1+\Phi_1)+\sqrt{(a_1+\Phi_1)^2-4(a_2+\Phi_2)\,\Phi_0}}{2(a_2+\Phi_2)},$$

di cui è facile dare lo sviluppo in serie di potenze di Φ_0,Φ_1,Φ_2, nel quale le potenze stesse ed i prodotti di esse debbono denotare operazioni di composizione.

Avremo bisogno di ricorrere ad equazioni integrali di grado superiore in alcuni problemi di ereditarietà.

(1) *Sulla inversione degli integrali definiti.* Atti R. Acc. di Torino, vol. 31, 1896; Rend. R. Acc. dei Lincei, vol. V, 1° sem. 1896; Annali di Matematica, 1897.

§ 6. — Estensione del Teorema IV. Teorema generale sulle equazioni integro-differenziali.

13. Teorema V. *Abbiasi la serie di potenze, come nel teorema IV,*

$$(6) \qquad \sum_0^\infty{}_{i_1} \sum_0^\infty{}_{i_2} \cdots \sum_0^\infty{}_{i_n} a_{i_1 \ldots i_n} z_1^{i_1} z_2^{i_2} \ldots z_n^{i_n} = \mathrm{F}(z_1, z_2 \ldots z_n).$$

Sostituiamo a $z_1, z_2 \ldots z_n$ *le* $z_1 \mathrm{F}_1, z_2 \mathrm{F}_2, \ldots z_n \mathrm{F}_n$ *in cui* $z_1, z_2, \ldots z_n$ *sono parametri indipendenti dalle variabili* x, y *e intendiamo che i simboli di prodotto e di potenza applicati alle* $\mathrm{F}_1, \mathrm{F}_2 \ldots \mathrm{F}_n$ *rappresentino le operazioni di composizione. Otteremo una serie di potenze di* $z_1, z_2 \ldots z_n$ *convergente qualunque siano i moduli di questi parametri.*

Denoteremo questa funzione intera di $z_1, z_2, \ldots z_n$ con

$$\mathrm{F}(z_1 \mathrm{F}_1, z_2 \mathrm{F}_2, \ldots, z_n \mathrm{F}_n)$$

o anche con

$$\mathrm{F}(z_1, z_2, \ldots, z_n | x, y).$$

14. Consideriamo ora una relazione algebrica fra $z_1, z_2 \ldots z_n$, la funzione (6) e le derivate di questa funzione fino ad un certo ordine, che scriveremo

$$\Phi\left(z_1, z_2, \ldots, z_n | \mathrm{F} | \frac{\partial \mathrm{F}}{\partial z_1}, \frac{\partial \mathrm{F}}{\partial z_2} \ldots \frac{\partial^{p_1+\ldots+p_n} \mathrm{F}}{\partial z_1^{p_1} \ldots \partial z_n^{p_n}} \ldots\right) = 0.$$

Sostituiamo rispettivamente a $z_1, z_2 \ldots z_n$, F le $z_1 \xi_1, z_2 \xi_2 \ldots z_n \xi_n, \frac{f}{\xi_0}$, essendo $\xi_0, \xi_1, \xi_2 \ldots \xi_n$ dei parametri indipendenti da $z_1, z_2 \ldots z_n$. L'equazione precedente diverrà

$$\Phi\left(z_1, z_2, \ldots z_n \left| \frac{f}{\xi_0} \right| \frac{1}{\xi_0 \xi_1} \frac{\partial f}{\partial z_1}, \frac{1}{\xi_0 \xi_2} \frac{\partial f}{\partial z_2}, \ldots, \frac{1}{\xi_0 \xi_1^{p_1} \ldots \xi_n^{p_n}} \frac{\partial^{p_1+\ldots+p_n}}{\partial z_1^{p_1} \ldots \partial z_n^{p_n}}, \ldots\right) = 0$$

la quale sarà soddisfatta da $f = \xi_0 \mathrm{F}(z_1 \xi_1, z_2 \xi_2 \ldots z_n \xi_n)$.

Riducendola a forma intera assumerà l'espressione

$$\Psi\left(z_1, z_2, \ldots, z_n | \xi_0, \xi_1, \ldots, \xi_n | f | \frac{\partial f}{\partial z_1}, \frac{\partial f}{\partial z_2} \ldots \frac{\partial^{p_1+\ldots+p_n} f}{\partial z_1^{p_1} \ldots \partial z_n^{p_n}} \ldots\right) = 0.$$

Adesso sostituiamo a $\xi_1, \xi_2 \ldots \xi_n$ le $\mathrm{F}_1, \mathrm{F}_2 \ldots \mathrm{F}_n$ e a ξ_0 sostituiamo una costante o una funzione F_0 permutabile colle funzioni precedenti, in modo che f resulti anch'essa permutabile colle funzioni stesse, e consideriamo i prodotti e le potenze di $\mathrm{F}_0, \mathrm{F}_1 \ldots \mathrm{F}_n, f$ e delle derivate di f come operazioni di composizione; l'equazione resulterà identicamente soddisfatta, onde avremo il

Teorema VI. *L'equazione integro-differenziale*

$$\Psi\left(z_1, z_2, \dots, z_n | F_0, F_1, \dots, F_n | f | \frac{\partial f}{\partial z_1}, \frac{\partial f}{\partial z_2}, \dots, \frac{\partial^{p_1+\dots+p_n} f}{\partial z_1^{p_1} \dots \partial z_n^{p_n}}, \dots\right) = 0$$

è soddisfatta dalla funzione intera $f(z_1, z_2 \dots z_n | x, y)$ *permutabile con* $F_1, F_2 \dots F_n$.

15. Evidentemente il precedente teorema può estendersi ai sistemi di equazioni integro-differenziali, così prendiamo, per esempio, le funzioni

$$\xi \operatorname{sn}(\xi z) \quad , \quad \xi \operatorname{cn}(\xi z) \quad , \quad \xi \operatorname{dn}(\xi z)$$

e sviluppiamole in serie di potenze intere e positive di z le quali, come è ben noto, saranno convergenti nell'intorno di $z = 0$. Negli sviluppi sostituiamo a ξ una funzione $S(x, y)$ e consideriamo le successive potenze di S come le resultanti delle operazioni di composizione eseguite su S stessa.

Otterremo in tal modo tre *trascendenti intere* di z, funzioni inoltre di x, y, che potremo denotare con

$$\varphi_1(z | x, y) \ , \ \varphi_2(z | x, y) \ , \ \varphi_3(z | x, y),$$

le quali soddisfaranno alle equazioni integro-differenziali

$$\frac{d\varphi_1(z | x, y)}{dz} = \int_x^y \varphi_2(z | x, \xi)\, \varphi_3(z | \xi, y)\, d\xi$$

$$\frac{d\varphi_2(z | x, y)}{dz} = -\int_x^y \varphi_3(z | x, \xi)\, \varphi_1(z | \xi, y)\, d\xi$$

$$\frac{d\varphi_3(z | x, y)}{dz} = -k^2 \int_x^y \varphi_1(z | x, \xi)\, \varphi_2(z | \xi, y)\, d\xi$$

in cui k è il modulo delle funzioni ellittiche.

§ 7. — Teoremi di addizione integrali. Relazioni funzionali.

16. In una Nota precedente [1] ho costruito la funzione intera

$$V(z | x, y) = Sz + \frac{S^2 z^2}{1.2} + \frac{S^3 z^3}{1.2.3} + \cdots \tag{7}$$

in cui $S, S^2, S^3 \dots$ hanno lo stesso significato come nel precedente paragrafo ed ho dimostrato che la detta funzione possiede il teorema d'addizione integrale

$$V(z + u | x, y) = V(z | x, y) + V(u | x, y) + \int_x^y V(z | x, \xi)\, V(u | \xi, y)\, d\xi , \tag{8}$$

[1] Rend. R. Accad. dei Lincei. Seduta del 6 Febbraio 1910.

del quale mi sono valso per risolvere il problema della sfera elastica isotropa nel caso ereditario.

Questo teorema può dedursi dal teorema d'addizione della funzione esponenziale. Posto infatti

$$(9) \qquad \mathrm{V}(z) = e^z - 1 = z + \frac{z^2}{1.2} + \frac{z^3}{1.2.3} + \cdots,$$

avremo

$$\mathrm{V}(z+u) = \mathrm{V}(z) + \mathrm{V}(u) + \mathrm{V}(z)\,\mathrm{V}(u),$$

onde, sostituendo nella serie (9) a z successivamente $z\mathrm{S}_1(x,y)$, $u\mathrm{S}_2(x,y)$ e $z\mathrm{S}_1(x,y) + u\mathrm{S}_2(x,y)$, e considerando le potenze e i prodotti di S_1 e S_2 come operazioni di composizione, otterremo la funzione intera del tipo (7) ed il teorema d'addizione integrale

$$\mathrm{V}[z\mathrm{S}_1(x,y) + u\mathrm{S}_2(x,y)] = \mathrm{V}(z\mathrm{S}_1(x,y)) + \mathrm{V}(u\mathrm{S}_2(x,y)) + \mathrm{V}(z\mathrm{S}_1)\,\mathrm{V}(u\mathrm{S}_2).$$

Se $\mathrm{S}_1 = \mathrm{S}_2 = \mathrm{S}$ avremo il teorema d'addizione integrale (8).

17. Si comprende facilmente come analoghi teoremi integrali possano ottenersi partendo da funzioni olomorfe nell'intorno del punto $z_1 = z_2 = \cdots = z_n = 0$ le quali posseggano teoremi d'addizione. Così, per esempio, è facile vedere i teoremi d'addizione integrali che si hanno partendo dalle funzioni ellittiche $sn\,z$, $cn\,z$, $dn\,z$.

Similmente qualsiasi relazione tra funzioni olomorfe nell'intorno del punto $z_1 = z_2 = \cdots = z_n = 0$ conduce a relazioni integrali. Prendiamo per esempio la ordinaria funzione σ, cioè [1]

$$\sigma u = u + * - \frac{g_2 u^5}{2^4.3.5} - \frac{g_3 u^7}{2^3.3.5.7} - \frac{g_2^2 u^9}{2^9.3^2.5.7} - \frac{g_2 g_3 u^{11}}{2^7.3^2.5^2.7.11} - \cdots$$

e sostituiamo ad u la $u\mathrm{S}(x,y)$ considerando le potenze di S come rappresentanti operazioni di composizione. Otterremo la funzione intera $\mathrm{F}(u|x,y)$ e la equazione ai tre termini condurrà alla relazione integrale

$$\int_x^y \mathbf{F}(u+u_1|x,\xi)\,d\xi \int_\xi^y \mathbf{F}(u-u_1|\xi,\xi_1)\,d\xi_1 \int_{\xi_1}^y \mathbf{F}(u_2+u_3|\xi_1,\xi_2)\,\mathbf{F}(u_2-u_3|\xi_2,y)\,d\xi_2 +$$

$$+ \int_x^y \mathbf{F}(u+u_2|x,\xi)\,d\xi \int_\xi^y \mathbf{F}(u-u_2|\xi,\xi_1)\,d\xi_1 \int_{\xi_1}^y \mathbf{F}(u_3+u_1|\xi_1,\xi_2)\,\mathbf{F}(u_3-u_1|\xi_2,y)\,d\xi_2 +$$

$$+ \int_x^y \mathbf{F}(u+u_3|x,\xi)\,d\xi \int_\xi^y \mathbf{F}(u-u_3|\xi,\xi_1)\,d\xi_1 \int_{\xi_1}^y \mathbf{F}(u_1+u_2|\xi_1,\xi_2)\,\mathbf{F}(u_1-u_2|\xi_2,y)\,d\xi_2 = 0.$$

[1] Weierstrass, *Formeln und Lehrsätze zum Gebrauche der elliptischen Functionen.* Göttingen 1885, Art. 5. s. 6.

Il teorema IV ed il teorema V e le loro conseguenze possono estendersi anche a casi di funzioni non permutabili e ad altri casi di cui ci occuperemo in altri lavori.

§ 8. — Permutabilità e composizione di 2ª specie.

18. Supponiamo che le funzioni finite e continue $F_i(x,y)$, $(i=1,2,\dots,n)$ siano tali che

$$\text{(B)} \qquad \int_0^1 F_i(x,\xi)\,F_s(\xi,y)\,d\xi = \int_0^1 F_s(x,\xi)\,F_i(\xi,y)\,d\xi .$$

Anche questa proprietà potrà chiamarsi *permutabilità* delle funzioni $F_1,\dots F_n$, soltanto per distinguerla dalla permutabilità considerata nei precedenti paragrafi, la diremo *permutabilità di 2ª specie*, riserbando a quella precedentemente considerata il nome di *permutabilità di 1ª specie* o semplicemente di *permutabilità* come abbiamo detto fin qui. E così l'operazione (B) si potrà dire *composizione di 2ª specie* ed il resultato ottenuto *resultante di 2ª specie.*

Per distinguere la resultante di 2ª specie da quella precedentemente considerata, porremo due punti sopra le funzioni; quindi il resultato dell'operazione (B) si indicherà con $\ddot{F}_i\ddot{F}_s(x,y)$ o semplicemente con $\ddot{F}_i\ddot{F}_s$; componendo m funzioni eguali ad $F_1(x,y)$ la *resultante* si rappresenterà con $\ddot{F}_1^m(x,y)$ o con $\ddot{F}_1^m$.

Se si eccettua il teorema III, tutte le proprietà enunciate nei §§ 1 e 2 sono senz'altro estensibili alla composizione di 2ª specie.

19. Teorema VII. *Siano le* $m_{is}(i,s=1,2,\dots n)$ *delle costanti finite. Si formi*

$$m'_{is}=\frac{1}{n}\sum_1^n{}_h\, m_{ih}\,m_{hs}\,,\quad m''_{is}=\frac{1}{n}\sum_1^n{}_h\, m'_{ih}\,m_{hs}\,,\dots\, m^{(p)}_{is}=\frac{1}{n}\sum_1^n{}_h\, m^{(p-i)}_{ih}\,m^{i}_{hs}\,,\dots$$

La funzione ottenuta per prolungamento analitico in tutto il piano complesso dell'elemento individuato nell'intorno di $z=0$ *dalla serie*

$$f_{is}(z)=c_1\,m_{is}\,z+c_2\,m'_{is}\,z^2+c_3\,m''_{is}\,z^3+\cdots$$

sarà una funzione olomorfa se $f(z)=c_1z+c_2z^2+c_3z^3+\cdots$ *è olomorfa in tutto il piano complesso; e sarà meromorfa (o olomorfa) se* $f(z)$ *è meromorfa.*

Questo teorema può dedursi dal teorema di Hadamard [1] osservando che le radici delle equazioni dl 1° grado $x_{is}-\frac{z}{n}\sum_1^n{}_h\, m_{ih}\,x_{hs}=zm_{is}$ sono

[1] Acta Mathem. T. 22; vedi Borel. Bull. Soc. Math. T. 26; Pincherle, Rend. R. Acc. di Bologna, 1899.

sviluppabili nell'intorno di $z=0$ nelle serie $x_{is}=m_{is}z+m'_{is}z^2+m''_{is}z^3+\cdots$

Teorema VIII. *Se* $f(z)=c_1z+c_2z^2+c_3z^3+\cdots$ *è una funzione olomorfa in tutto il piano complesso, la funzione*

$$f(z|x,y)=c_1\mathrm{S}z+c_2\ddot{\mathrm{S}}^2z^2+c_3\ddot{\mathrm{S}}^3z^3+\cdots, \tag{10}$$

in cui S *è una funzione di* x, y *finita e continua, sarà pure una funzione olomorfa di* z *in tutto il piano complesso. Essa si denoterà anche con* $f(\ddot{\mathrm{S}}z)$.

Teorema IX. *Se*

$$f(z)=c_1z+c_2z^2+c_3z^3+\cdots \tag{11}$$

è una funzione meromorfa, la funzione ottenuta per prolungamento analitico in tutto il piano complesso dell'elemento individuato nell'intorno di $z=0$ *dalla serie*

$$f(z|x,y)=c_1\mathrm{S}z+c_2\ddot{\mathrm{S}}^2z^2+c_3\ddot{\mathrm{S}}^3z^3+\cdots \tag{12}$$

resulterà pure una funzione meromorfa (o olomorfa) di z.

I teoremi VIII e IX sono stati ottenuti come casi limiti dal teorema VII, quando si supponga n, i, s, crescenti indefinitamente, in modo da passare dalle somme agli integrali, ma può darsi dei teoremi stessi anche delle dimostrazioni dirette molto semplici. Ci risparmiamo quella del teorema VIII. Quella del teorema IX può aversi nel modo seguente, che ci fornisce nel tempo stesso la espressione analitica della (12) valida in tutto il piano complesso.

Supponiamo per semplicità che i poli $b_1, b_2 \ldots$ della (11) siano semplici. In virtù del teorema di Mittag-Leffler potremo scrivere

$$f(z)=\sum_i m_i\left[\frac{z}{b_i-z}-\frac{z}{b_i}-\frac{z^2}{b_i^2}-\cdots-\frac{z^{h_i}}{b_i^{h_i}}\right]+\mathrm{P}_0(z),$$

in cui $\mathrm{P}_0(z)$ è una funzione olomorfa in tutto il piano complesso.

Poniamo ora la soluzione dell'equazione

$$\mathrm{S}(x,y)=\mathrm{F}(z|x,y)-z\int_0^1\mathrm{F}(z|x,\xi)\,\mathrm{S}(\xi,y)\,d\xi \tag{13}$$

sotto la forma

$$\mathrm{F}(z|x,y)=\frac{\mathrm{H}(z|x,y)}{\mathrm{D}(z)} \tag{14}$$

in cui il numeratore ed il denominatore sono funzioni intere di z e $D(z)$ è il determinante (1).

Potremo prendere le h_i tali che le due serie

$$\sum_i m_i \left[\frac{z}{b_i - z} - \frac{z}{b_i} - \frac{z^2}{b_i^2} - \cdots - \frac{z^{h_i}}{b_i^{h_i}} \right],$$

$$\sum_i m_i \left[\frac{\frac{z}{b_i} H\left(\frac{z}{b_i} \middle| x, y \right)}{D\left(\frac{z}{b_i} \right)} - \frac{z}{b_i} S - \frac{z^2}{b_i^2} \ddot{S}^2 - \cdots - \frac{z^{h_i} \ddot{S}^{h_i}}{b_i^{h_i}} \right]$$

siano contemporaneamente uniformemente convergenti nell'intorno di ogni valore di z che non sia della forma $b_i a_s$, in cui $a_1, a_2, \ldots$ denotano le radici di $D(z) = 0$.

Ne segue che la funzione

$$(15) \quad \sum_i m_i \left[\frac{\frac{z}{b_i} H\left(\frac{z}{b_i} \middle| x, y \right)}{D\left(\frac{z}{b_i} \right)} - \frac{z}{b_i} S - \frac{z^2}{b_i^2} \ddot{S}^2 - \cdots - \frac{z^{h_i} \ddot{S}^{h_i}}{b_i^{h_i}} \right] + P_0(\ddot{S}\, z)$$

non sarà altro che la funzione $f(z|x, y)$. La (15) sarà in generale meromorfa, ed i suoi poli non potranno essere che nei punti $b_i a_s$.

20. È facile dedurre dalle equazioni differenziali, dai teoremi d'addizione, dalle relazioni funzionali, a cui soddisfa un insieme di funzioni (11), delle equazioni integro-differenziali, dei teoremi di addizione integrali, e delle relazioni funzionali per le funzioni corrispondenti (15), in modo analogo a quanto facemmo nei paragrafi precedenti.

In particolare, se partiamo dalle funzioni ellittiche, otterremo tre funzioni meromorfe $\psi_1(z|x, y)$, $\psi_2(z|x, y)$, $\psi_3(z|x, y)$ le quali soddisfano le equazioni integro-differenziali

$$\frac{d\psi_1(z|x, y)}{dz} = \int_0^1 \psi_2(z|x, \xi)\, \psi_3(z|\xi, y)\, d\xi$$

$$\frac{d\psi_2(z|x, y)}{dz} = -\int_0^1 \psi_3(z|x, \xi)\, \psi_1(z|\xi, y)\, d\xi$$

$$\frac{d\psi_3(z|x, y)}{dz} = -k^2 \int_0^1 \psi_1(z|x, \xi)\, \psi_2(z|\xi, y)\, d\xi$$

e posseggono dei teoremi di addizione integrali ben facili ad ottenersi.

Le trascendenti ellittiche, al pari di altre trascendenti, possono quindi condurre a varii tipi di nuove trascendenti, le une olomorfe e le altre meromorfe, le quali soddisfano ad equazioni integro-differenziali e posseggono teoremi d'addizione integrali.

(1) Vedi Fredholm, *Sur une classe d'équations fonctionnelles*, Acta Math., t. 27.

Matematica. — *Sulla determinazione di varietà dotate di proprietà intrinseche date a priori.* Nota del Corrisp. G. Ricci.

In una varietà V_n definita intrinsecamente mediante la forma differenziale quadratica

$$\varphi = \sum_{1}^{n}{}_{rs} a_{rs}\, dx_r\, dx_s,$$

si considerino n congruenze ortogonali di linee $[1], [2], \dots, [n]$, delle quali una qualunque $[i]$ sia rappresentata mediante il sistema di equazioni simultanee

$$\frac{dx_r}{ds_i} = \lambda_i^{(r)} \qquad (r = 1, 2, \dots, n). \tag{1}$$

Posto

$$\lambda_{i|r} = \sum_{1}^{n}{}_{s} a_{rs}\, \lambda_i^{(s)} \tag{2}$$

valgono le relazioni

$$a_{rs} = \sum_{1}^{n}{}_{i} \lambda_{i|r}\, \lambda_{i|s}, \tag{3}$$

dalle quali risulta

$$\varphi = \sum_{1}^{n}{}_{i} \psi_i^2,$$

essendo

$$\psi_i = \sum_{1}^{n}{}_{r} \lambda_{i|r}\, dx_r.$$

Tra il discriminante a di φ ed il determinante λ del sistema di forme $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n$ ha luogo la relazione $\lambda^2 = a$, per la quale si riconosce che deve essere $\lambda \neq 0$, e che quindi $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n$ devono essere fra loro linearmente indipendenti.

Se invece si suppongono date n forme lineari $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n$ indipendenti nei differenziali di n variabili pure indipendenti $x_1, x_2, \dots, x_n$, e si fanno le posizioni (3), il discriminante a della forma positiva φ risulta diverso da 0, e questa definisce quindi intrinsecamente una V_n. Se con $\lambda_i^{(r)}$ si designa la derivata del logaritmo di λ presa rispetto all'elemento $\lambda_{i|r}$, si riconosce facilmente che le (2) sono soddisfatte, e che le (1) rappresentano di conseguenza (per $i = 1, 2, \dots, n$) n congruenze ortogonali di linee tracciate in V_n.

La metrica di una V_n, oltre che per mezzo di una forma differenziale quadratica positiva, può dunque essere definita mediante un sistema di n

forme differenziali lineari fra loro indipendenti; il che equivale geometricamente a definire la metrica stessa mediante n congruenze ortogonali di linee in essa tracciate. Questo secondo metodo è preferibile all'altro nello studio dei problemi, in cui si tratta di stabilire le condizioni di esistenza ed eventualmente di determinare delle V_n, sulle quali sia possibile tracciare delle ennuple di congruenze ortogonali dotate di proprietà intrinseche prestabilite. In questa classe generale rientrano i problemi, in cui si tratta di ricercare le condizioni di esistenza ed eventualmente di determinare le varietà V_n dotate di proprietà intrinseche date a priori, di proprietà cioè, che riguardino le loro ennuple ed i loro invarianti principali.

Esporrò qui un metodo generale per la risoluzione dei problemi della natura di quelli sopra considerati ed alcune applicazioni alle varietà a tre dimensioni.

1. Partendo dalla consueta rappresentazione intrinseca di una V_n, e considerando una ennupla ortogonale $[1], [2], \ldots, [n]$ di linee in questa tracciate, ho definite altrove e designati coi simboli γ_{hij} quegli invarianti differenziali, ai quali, per il loro significato cinematico, ho dato il nome di rotazioni della ennupla. Essi sono legati dalle relazioni

$$\gamma_{hij} + \gamma_{ihj} \equiv 0 ,$$

che riducono il loro numero ad $\dfrac{n^2(n-1)}{2}$.

Se per rappresentare intrinsecamente la V_n si ricorre alla ennupla $[1]$, $[2], \ldots, [n]$, che dirò *fondamentale*, gli invarianti stessi sono definiti dalle formole [1]

$$\text{(A)} \qquad \begin{aligned} 2\gamma_{hij} = \sum_{1}^{n}{}_{rs} \Big\{ & \lambda_i^{(r)} \lambda_j^{(s)} \left(\frac{\partial \lambda_{i|r}}{\partial x_s} - \frac{\partial \lambda_{i|s}}{\partial x_r} \right) + \lambda_i^{(r)} \lambda_h^{(s)} \left(\frac{\partial \lambda_{j|r}}{\partial x_s} - \frac{\partial \lambda_{ji|s}}{\partial x_r} \right) \\ & + \lambda_j^{(r)} \lambda_h^{(s)} \left(\frac{\partial \lambda_{i|r}}{\partial x_s} - \frac{\partial \lambda_{i|s}}{\partial x_r} \right) \Big\} , \end{aligned}$$

nelle quali le $\lambda_i^{(r)}$ rappresentano, come fu detto, le derivate di $\log \lambda$ rispetto agli elementi $\lambda_{i|r}$.

Se si considerano come date le rotazioni e come incognite le forme lineari $\psi_1, \psi_2, \ldots, \psi_n$, le condizioni necessarie e sufficienti perchè esista la ennupla corrispondente, e quindi la V_n da essa definita, coincidono con quelle necessarie e sufficienti per la integrabilità del sistema (A); ed ammessa questa, la effettiva sua integrazione conduce alla determinazione di tutte le V_n, nelle quali esistono ennuple ortogonali aventi le rotazioni di cui

[1] Cfr. Levi-Civita, *Sur les intégrales quadratiques des équations de la Mécanique*, Comptes Rendus de l'Académie des Sciences du 22 Février 1887.

sono stati assegnati i valori; sempre che si escludano i sistemi integrali pei quali risultasse $\lambda = 0$.

Le proprietà intrinseche relative alla ennupla $[1], [2], \ldots, [n]$, sono rappresentate analiticamente da un sistema di equazioni (B) in termini finiti rispetto ai coefficienti dalle forme lineari $\psi_1, \psi_2, \ldots, \psi_n$ e differenziali, o in termini finiti rispetto alle rotazioni della ennupla. Perciò, fissate le proprietà intrinseche della ennupla, la ricerca delle varietà V_n, in cui essa possa tracciarsi, equivale a quella relativa alla integrazione del sistema che comprende insieme le equazioni (A) e le (B), nelle quali si considerino come incognite tanto le γ_{hjr} quanto le γ_{hij}.

In particolare, se si tratta di determinare delle varietà V_n dotate di proprietà determinate relative alle loro ennuple ed invarianti principali, tra le equazioni (B) dovranno essere comprese quelle che esprimono le condizioni necessarie e sufficienti perchè la ennupla $[1], [2], \ldots, [n]$ sia principale.

2. Per $n = 3$ il numero delle rotazioni di una tripla ortogonale si riduce a nove, ed è allora possibile ed opportuno rappresentarle tutte per mezzo di un simbolo a due indici. Basta per ciò convenire di considerare come equivalenti gli indici che differiscono fra di loro per multipli di 3, e porre

$$\varrho_{hk} = \gamma_{h+1\,h+2\,k} = -\gamma_{h+2\,h+1\,k}.$$

Posto

$$\sigma = \sum_1^3{}_i \varrho_{ii},$$

le equazioni (A) assumono in questo caso la forma

$$(A_1) \qquad \frac{\partial \lambda_{h/r+1}}{\partial x_{r+2}} - \frac{\partial \lambda_{h/r+2}}{\partial x_{r+1}} = \lambda\left(\sigma\,\lambda_h^{(r)} - \sum_1^n{}_i\, \varrho_{ih}\,\lambda_i^{(r)}\right).$$

Se poi si designano con $a_{rs,tu}$ i coefficienti della nota forma quadrilineare di Riemann e si fanno le posizioni

$$a \cdot \alpha^{(rs)} = a_{r+1\,r+2,\,s+1\,s+2}$$

$$(1) \qquad \alpha^{(rs)} = \sum_1^n{}_{hk}\, \omega_{hk}\,\lambda_h^{(r)}\,\lambda_k^{(s)},$$

le espressioni dei coefficienti ω_{hk} assumono la forma

$$(2) \qquad \omega_{hk} = \sum_1^n{}_r\left(\frac{\partial \varrho_{h\,k+1}}{\partial x_r}\lambda_{k+2}^{(r)} - \frac{\partial \varrho_{h\,k+2}}{\partial x_r}\lambda_{k+1}^{(r)}\right) + \sigma\varrho_{hk} - \sum_1^n{}_i\, \varrho_{hi}\,\varrho_{ki}$$
$$+ \varrho_{h+1\,k+2}\,\varrho_{h+2\,k+1} - \varrho_{h+1\,k+1}\,\varrho_{h+2\,k+2}.$$

Una prima derivazione del sistema (A_1) e la eliminazione tra il sistema derivato delle derivate seconde delle $\lambda_{h/r}$ conducono, tenuto conto delle (A_1), alle tre equazioni

(B) $$\omega_{hk} = \omega_{kh}$$

in termini finiti rispetto alle $\lambda_{h/r}$ ed a queste equazioni soltanto. Esse si possono dedurre dalle relazioni

$$\alpha^{(rs)} = \alpha^{(sr)}$$

e sono già note; ma la loro importanza per la risoluzione dei problemi, di cui qui si tratta, è messa in evidenza soltanto collo stabilirle nel modo sopra indicato.

3. Suppongansi le ϱ_{hk} costanti. Posto

(3) $$2\delta_h = \varrho_{h+1\,h+2} - \varrho_{h+2\,h+1},$$

le (B) assumono in questo caso la forma

$$\sum_1^n{}_i \varrho_{hi}\,\delta_i = \sigma\,.\,\delta_h.$$

Se le condizioni espresse da queste equazioni non sono soddisfatte, il problema non ammette alcuna soluzione. Se lo sono, si riconosce che il sistema (A_1) è passivo ed ortonomo [1] ed ammette quindi un gruppo unico di integrali ordinarî rispondente a dati iniziali arbitrariamente scelti compatibilmente colle (A_1).

Limitiamoci a considerare il caso in cui le (3) sono soddisfatte, perchè si verificano le condizioni

$$\delta_h = 0,$$

cioè

(4) $$\varrho_{hk} = \varrho_{kh}.$$

Essendo

$$2\delta_h = \gamma_{hh+1\,h+1} + \gamma_{hh+2\,h+2},$$

queste condizioni importano che per ogni congruenza $[h]$, il vettore, che ne rappresenta la curvatura geoditica, giacente, come è noto, nel piano delle tangenti alle linee delle congruenze $[h+1]$ ed $[h+2]$, sia diretto secondo il prolungamento della bisettrice dell'angolo di queste tangenti.

Se si eseguisce sulle variabili indipendenti una sostituzione lineare ortogonale a coefficienti costanti, le ϱ_{hk} variano come i coefficienti di una forma bilineare covariante, e perciò, soddisfatte le (4), si può sempre, sostituendo

[1] Vedasi Riquier, *Les systèmes d'équations à dérivées partielles*, Paris, Gauthier-Villars, 1910, Chapitre 7.

la tripla fondamentale con altra che abbia sulla primitiva costante orientazione, fare in modo che risultino soddisfatte le

$$\varrho_{hk} = 0 \quad (h \neq k).$$

Si riconosce allora che sono soddisfatte anche le

$$\omega_{hk} = 0 \quad (h \neq k)$$

cioè che la tripla $[1], [2], [3]$ è principale. Per essa calcolando gli invarianti principali si trovano per questi le espressioni

$$\omega_{hh} = \sum_{1}^{3}{}_i \varrho_{i+1\,i+1}\varrho_{i+2\,i+2} - 2\varrho_{h+1\,h+1}\varrho_{h+2\,h+2}.$$

Ritroviamo così una classe di spazî a tre dimensioni, che ammette un gruppo transitivo, a tre parametri almeno, di movimenti rigidi (1).

4. Come seconda applicazione mi propongo di determinare le V_3 che ammettono delle terne ortogonali costituite di congruenze normali ed isotrope, cioè tali che il vettore rappresentante la curvatura geodetica di ogni congruenza $[h]$ della terna coincida in direzione colla bisettrice dell'angolo, che fanno fra di loro le linee delle congruenze $[h+1]$ ed $[h+2]$. Questa condizione è rappresentata dalle equazioni

$$\varrho_{h+1\,h+2} + \varrho_{h+2\,h+1} = 0,$$

mentre la normalità della congruenza $[h]$ è invece rappresentata dalla equazione

$$\varrho_{h+1\,h+1} + \varrho_{h+2\,h+2} = 0.$$

Le condizioni del problema sono dunque rappresentate tutte dalle equazioni

$$\varrho_{hk} + \varrho_{kh} = 0,$$

le quali, posto

$$\delta_h = \varrho_{h+1\,h+2} = -\varrho_{h+2\,h+1}$$

permettono di esprimere tutte le rotazioni della tripla fondamentale per mezzo delle δ_h, che chiamerò perciò *rotazioni principali* della tripla stessa.

Le equazioni (A_1) assumono così la forma

$$(A_1') \qquad \frac{\partial \lambda_{h|r}}{\partial x_s} - \frac{\partial \lambda_{h|s}}{\partial x_r} = \sum_{1}^{3}{}_i \delta_i (\lambda_{i|r}\lambda_{h|s} - \lambda_{i|s}\lambda_{h|r}),$$

mentre le (2) nel nostro caso diventano

$$(2') \qquad \omega_{hk} = -\frac{\partial \delta_k}{\partial s_h} + \varepsilon_{hk} \sum_{1}^{3}{}_i \left(\frac{\partial \delta_i}{\partial s_i} - \delta_i^2\right),$$

(1) Vedasi Ricci, *Sui gruppi continui di movimenti*, ecc., Memorie della Società italiana delle Scienze (detta dei XL), serie 3ª, tomo XII.

essendo

$$\varepsilon_{hk} = \begin{cases} 0 \text{ per } h \neq k \\ 1 \quad \text{» } \quad h = k, \end{cases}$$

e rappresentandosi con ds_i l'elemento lineare della linea della congruenza $[i]$.

Poichè le congruenze $[1], [2], [3]$ devono essere normali possiamo porre

$$\lambda_{h|r} = \psi_h \frac{\partial \varphi_h}{\partial x_r},$$

talchè, indicando con D il determinante funzionale di $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$, dovrà essere

$$D \neq 0.$$

Indicando con μ_1, μ_2, μ_3 delle indeterminate, le (A_1') si sostituiscono così colle

$$(A_2) \qquad \frac{\partial \log \psi_h}{\partial x_r} = \mu_h \lambda_{h|r} - \sum_1^3{}_i \delta_i \lambda_{i|r},$$

mentre la espressione del ds^2 della varietà cercata sarà

$$ds^2 = \sum_1^3{}_h \psi_h^2 \, d\varphi_h^2.$$

Una prima derivazione delle (A_2) conduce a condizioni di integrabilità, le quali, N_1, N_2, N_3, rappresentando ancora delle indeterminate, sono espresse dalle equazioni

$$\frac{\partial \log(\mu_h \psi_h)}{\partial x_r} = N_h \frac{\partial \varphi_h}{\partial x_r},$$

alle quali si soddisfa ponendo

$$\mu_h \psi_h = \chi_h(\varphi_h),$$

χ_1, χ_2, χ_3 essendo simboli di funzioni arbitrarie. Le (A_2) assumono per queste la forma

$$(A_2') \qquad \frac{\partial \log \psi_h}{\partial x_r} = \chi_h(\varphi_h) \frac{\partial \varphi_h}{\partial x_r} - \sum_1^3{}_i \delta_i \lambda_{i|r},$$

mentre le (B) ci dicono che le δ_h devono essere le derivate di una funzione arbitraria B prese rispetto alle x_h.

Soddisfatta questa condizione le (A_2') si integrano poi facilmente, purchè si assumano $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$ come variabili indipendenti. Indicando con $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ delle funzioni arbitrarie rispettivamente di $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$, il loro sistema integrale generale si ha ponendo

$$B\psi_h = \alpha_h,$$

talchè con un semplice cambiamento di parametri risulta

$$ds^2 = \frac{dx_1^2 + dx_2^2 + dx_3^2}{B^2}.$$

Concludiamo

a) che le varietà cercate sono tutte e soltanto quelle rappresentabili conformemente nello spazio euclideo;

b) che per esse le terne ortogonali ed isotrope sono precisamente quelle, che dànno al loro ds^2 la espressione canonica sopra riferita;

c) che le rotazioni principali della terna hanno allora le espressioni

$$\delta_h = \frac{\partial B}{\partial x_h}.$$

Se si esige di più che le linee coordinate x_1, x_2, x_3 costituiscano una terna principale, come risulta dalle (2'), è necessario e basta che siano soddisfatte le equazioni

$$\frac{\partial \delta_h}{\partial x_{h+1}} = \frac{\partial \delta_h}{\partial x_{h+2}} = 0,$$

cioè che ogni δ_h sia funzione della sola x_h, cioè che sia

$$B = X_1 + X_2 + X_3,$$

X_1, X_2, X_3 dipendendo rispettivamente da x_1, x_2, x_3 soltanto.

Matematica. — *Sopra alcuni potenziali logaritmici di strato lineare.* Nota del Corrisp. G. Lauricella.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Chimica. — *Ricerche nel gruppo della colesterina. — La Fitosterina dell'olio della noce comune* (*Inglans regia*) (1). Nota VII del Socio A. Menozzi e di A. Moreschi.

I dati poco concordanti intorno alle sostanze descritte con il nome di fitosterine e separate da varî grassi vegetali rendono necessario uno studio particolareggiato al fine di stabilire se in molti casi si tratti della identica sostanza oppure di sostanze differenti, ed in questo caso determinare in che rapporti stiano tra loro.

Con questo concetto abbiamo separato e studiato la fitosterina contenuta nell'olio di noce comune (*Inglans regia*).

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica agraria della R. Scuola superiore di Agricoltura, Milano.

Premettiamo alcuni dati sulla resa in olio e sulla proporzione della parte non saponificabile.

Da 100 kg. di noci, col relativo guscio, si sono ottenuti kg. 38.40 di prodotto senza guscio e da questo, mediante estrazione con etere, kg. 23.200 di olio.

Da quest'olio, seguendo il solito procedimento che abbiamo sempre adottato in queste ricerche, abbiamo separata la parte non saponificabile ed abbiamo ottenuto, per ogni 1000 di olio, 2.6 di sostanza non saponificabile.

La parte non saponificabile l'abbiamo sottoposta a cristallizzazioni ripetute con alcool contenente poco etere. Siamo arrivati così ad un prodotto che fonde a 138° C, il quale dà le reazioni cromatiche dei termini appartenenti al gruppo della colesterina. Separato da alcool ed etere, contiene una molecola di acqua di cristallizzazione come risulta dalle determinazioni seguenti: gr. 0,966 di sostanza, in corrente di aria secca, a 70°-80° perdono gr. 0,0452, ciò che corrisponde a 4.67 % di acqua.

La combustione della sostanza secca ha dato i seguenti numeri: con gr. 0.2052 di sostanza si sono ottenuti gr. 0.6303 di CO_2 e gr. 0.220 di H_2O da cui

$$C\ \% = 83.77$$
$$H\ \% = 11.88$$

dati che si accordano con $C_{26}H_{43}OH$ senza però scostarsi dalla formula, che oggi pare più probabile, $C_{27}H_{45}OH$.

La determinazione del peso molecolare col metodo crioscopico, in naftalina, ha dato 394 per la sostanza idrata; concentrazione 4.40 %, abbassamento 0.776.

Le soluzioni della sostanza deviano a sinistra il piano della luce polarizzata.

Le osservazioni sul potere rotatorio specifico hanno dato questi risultati: gr. 3.4003 di sostanza idrata in cc. 25 di cloroformio a 14° C; angolo osservato = — 9°.18, da cui, per la sostanza idrata

$$[\alpha]_D^{14°C} = -33°.76$$

Ecco le osservazioni cristallografiche fatte sulla sostanza dal prof. Artini, e gentilmente comunicateci:

« Cristallini assai imperfetti, monoclini, lamellari secondo la base, allungati secondo y, e terminati alle estremità da facce di prisma che fanno fra loro un angolo (110), ($\bar{1}10$) = circa 74° ½. Per l'angolo (110), (001) fu misurato, approssimativamente, un valore di 85° ½.

Le facce di }001{ sono fortissimamente striate secondo [010]; in questa zona si vedono pure sottili facce di altri pinacoidi, non misurabili per la solcatura profonda e la molteplicità delle immagini.

Il piano degli assi ottici è parallelo a }010{; le bisettrici acute, positive, escono obliquamente dalla base; un asse ottico emerge sotto fortissima inclinazione, ai margini del campo di vista.

La sostanza corrisponde bene, per i suoi caratteri cristallografici, alla fistosterina da olio di cotone studiata da Mugge (Zeitschr. für Unters. der Nahr. und Genussmittel, I, 1898, 45) e non ha nulla di comune con la colesterina della bile.

Abbiamo preparato e studiati i seguenti esteri e derivati:

Formiato. — Preparato col procedimento solito seguito per i formiati della colesterina, della bombicesterina ecc., si separa in laminette allungate, presentanti grande rassomiglianza col formiato della colesterina biliare; fonde però più alto, cioè a 106°.C.

L'analisi ha dato questi risultati: con gr. 0.2034 di sostanza si sono ottenuti gr. 0,6045 di CO_2 e gr. 0,2139 di H_2O da cui

$$C\ \% = 81.07$$
$$H\ \% = 11.13$$

dati che si accordano, per l'idrogeno a $C_{27}H_{45}O.OCH$, per il carbonio a $C_{26}H_{43}O.OCH$.

Per il potere rotatorio specifico, con gr. 2 di sostanza in 25 cm³. di cloroformio a 20°, si è osservato un angolo = — 7°.20: da cui

$$[\alpha]_D^{20°C} = -45°.00$$

Acetato. — Ottenuto col procedimento solito: si presenta in aghetti prismatici fondenti a 121°C. L'analisi ha dato: con gr. 0.2079 di sostanza gr. 0,619 di CO_2, e gr. 0.214 di H_2O e

$$C\ \% = 81.19$$
$$H\ \% = 11.43$$

L'osservazione al polarimetro ha dato — con gr. 2.2235 di sostanza in 25 cm³. di cloroformio a 17°C. — un angolo = — 7°.20, da cui

$$[\alpha]_D^{17°C} = -40°.48$$

Benzoato. — Ottenuto scaldando la fitosterina con anidride benzoica; si depone dal solvente in piccole tavole fondenti a 150°. L'analisi ha dato: con gr. 0.260 di sostanza, gr. 0.7895 di CO_2, gr. 0.241 di H_2O, da cui

$$C\ \% = 82.80$$
$$H\ \% = 10.12$$

L'osservazione al polarimetro: con gr. 3.68 di sostanza in 25 cmc. di cloroformio a 17°C., angolo osservato = — 4°.20, da cui

$$[\alpha]_D^{17°C} = -14°.27$$

Per ciò che riguarda il benzoato della fitosterina delle noci il prof. Artini ci comunica le seguenti osservazioni fatte:

Sistema trimetrico:

$$a : b : c = 0{,}716 : 1 : 0{,}217.$$

Forme osservate:

$$\}010\{, \}110\{, \}011\{, \}012\{.$$

$$(010).(110) = 54°{,}23'$$

$$(010).(011) = 77°{,}46'.$$

Cristallini allungati secondo x e fortemente appiattiti, anzi d'ordinario sottilissimamente lamellari secondo $\}010\{$.

Tracce di sfaldatura secondo $\}001\{$:

Piano degli assi ottici $\}010\{$. Bisettrice acuta, negativa, normale a $\}001\{$. Nell'olio di oliva misurai:

$$2Ha = 82°28' \text{ (Na)}.$$

Anche per il benzoato si può dire che nulla ha di comune, cristallograficamente, col ben noto benzoato di colesterina, tetragonale.

Salicilato. — Preparato col metodo indicato da L. Golodetz (Chem. Zeit., 1907, II, 1215) si distingue da tutti gli altri derivati della fitosterina per la poca solubilità in alcool; cristallizza abbastanza bene, fonde a 155°C.

L'analisi ha dato, con gr. 0.251 di sostanza gr. 0.7401 di CO_2 e gr. 0.2295 di H_2O, da cui

$$C\ \% = 80.39$$
$$H\ \% = 10.19$$

L'osservazione al polarimetro, con gr. 0.850 in 10 cmc. di cloroformio a 15°C; angolo osservato = — 4°.29, da cui

$$[\alpha]_D^{15} = -50°.82$$

Bibromo-acetato. — L'acetato della fitosterina si addiziona facilmente col bromo, fissando, per molecola, una' molecola di questo elemento e non di più. Il prodotto puro fonde a 118°C. La determinazione del bromo ha dato: sostanza gr. 0.332, AgBr gr. 0.2055 pari a Br gr. 0.0874, da cui

	Calcolato per $C_{29}H_{46}O_2Br_2$
Br % = 26.34	Br % = 27.21

Da questo bibromo-derivato, con zinco ed acido acetico abbiamo ricuperato in misura quasi quantitativa, l'acetato fondente a 121°C., identico a quello sopra descritto.

Dall'acetato ottenuto dal bibromoderivato, per saponificazione, abbiamo ricuperata la fitosterina fondente a 138°, la quale, per ulteriore controllo si è trasformata in acetato fondente a 121°C.

Biidrofitosterina. — Facendo passare idrogeno per la soluzione eterea della fitosterina, in presenza di nero di platino, si somma una molecola di idrogeno, e si ha un prodotto, la biidrofitosterina, fondente a 136-137; la sostanza non dà più la nota reazione cromatica con acido solforico e cloroformio, non assume più bromo. L'analisi di questo prodotto ha dato: con gr. 0.199 di sostanza secca si sono ottenuti gr. 0,613 di CO_2 e gr. 0.1972 di H_2O, da cui

$$C\ \% = 83.90$$
$$H\ \% = 12.11$$

La sostanza devia a destra il piano di polarizzazione della luce.

L'osservazione al polarimetro ha dato, con gr. 0.740 di sostanza, sciolta in 10 cm³. di cloroformio, alla temperatura di 20°C, una deviazione di + 1°.70, da cui

$$[\alpha]_D^{20°} = + 22°.97$$

Acetato di biidrofitosterina. — Ottenuto con il solito procedimento, fonde a 134-135°.

L'analisi ha dato: con gr. 0.170 di sostanza, gr. 0.506 di CO_2 e gr. 0.175 di H_2O, da cui

$$C\ \% = 81.23$$
$$H\ \% = 11.41$$

L'osservazione al polarimetro, con gr. 0.4835 di sostanza in 10 cmc. di cloroformio alla temperatura di 19°C, ha dato una deviazione di + 0°.70, da cui

$$[\alpha]_D^{19°C} = + 14°.27$$

Dall'acetato si ricupera, per saponificazione, nel modo solito, la biidrofitosterina a *p.* di *f.* = 137° sulla quale si è fatta ancora una osservazione al polarimetro: con gr. 0.3535 in 10 cm³. di cloroformio a 19°C, si ha avuto una deviazione di + 0°.79, da cui

$$[\alpha]_D^{19°C} = + 22°.34$$

Alcuni dei dati sopra riportati fanno ritenere che la fitosterina da noi studiata, si identifichi con una fitosterina diffusa nel regno vegetale; così

la sua composizione, il suo punto di fusione (138°) si accordano con quello della maggior parte delle fitosterine note, quali quella da olio di cotone (*f.* 136°-137°), d'arachide (138°-138°.5) di sesamo (137°.5) di ravizzone (138-139°), di lino (138°), di papavero (137°), di ricino (136-137°), ecc.; e pure si accorda in massima il punto di fusione dei corrispondenti esteri studiati; così dicasi dell'attività ottica del prodotto studiato e dei suoi esteri, in confronto a quella di fitosterine ricavate dalle piante le più diffferenti.

Cosicchè, sebbene pei prodotti ricavati da altri olii non si abbia uno studio così esteso come quello da noi compiuto sul prodotto ricavato dall'olio di noci, è da ritenersi sia presente in molte piante una identica sostanza a cui proponiamo riserbare il nome di fitosterina; salvo l'esistenza di prodotti del medesimo gruppo, in alcune piante, o accompagnanti la fitosterina oppure presenti da soli.

Cristallografia. — *Sulla determinazione dell'indice di rifrazione al microscopio.* Nota del Corrispondente C. Viola.

Per determinare al microscopio l'indice di rifrazione di un liquido, con cui si misura l'indice medio di un minerale, si applica una disposizione

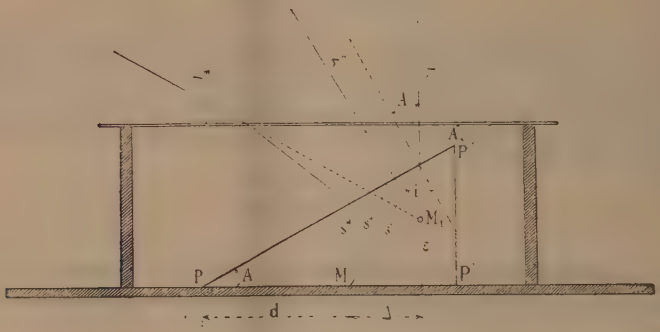


Fig. 1.

comoda e semplicissima, la quale consiste nel misurare lo scostamento che subisce una mira veduta col microscopio, quando vi si interponga un prisma di liquido. Per realizzare questo metodo di misura, Clerici (1) traccia al diamante le due mezzerie a croce sopra un vetrino portaoggetti, fissa nel loro incontro un prisma di vetro P P′ P″ (fig. 1) con lo spigolo rifrangente P parallelo alla mezzeria trasversale M, quindi un anello di vetro in modo da costituire una specie di recipientino cilindrico, nel cui mezzo è il prisma.

(1) E. Clerici, *Sulla determinazione dell'indice di rifrazione al microscopio*, in Rendiconti R. Accademia dei Lincei, I, 336, 1907; I, 351, 1909.

Si riempie il recipientino col liquido in esame, e per evitare il menisco si copre il liquido con un sottile vetrino coprioggetti. Con ciò è realizzata la esigenza che la luce proveniente dal polarizzatore attraversi un sistema di due prismi aderenti, di vetro e di liquido, ad angolo rifrangente identico A con le faccie inferiore e superiore orizzontali.

Osservando la mezzeria trasversale M col microscopio senza e poi con il sistema dei due prismi si noterà uno scostamento orizzontale Δ di detta mezzeria, mediante il quale si calcola l'indice di rifrazione del liquido in esame, quando siano dati quello del prisma di vetro e l'angolo rifrangente A.

La teoria su cui si basa questa determinazione dell'indice di rifrazione è semplicissima, e può essere riassunta in poche parole. Consideriamo infatti i raggi s' s'' s''' uscenti dal punto M, che rappresenta la mezzeria trasversale; essi dopo attraversato i due prismi, escono divergenti secondo σ' σ'' σ''' come uscenti dal punto M_1, che per conseguenza è l'immagine virtuale del punto M, generata dai due prismi. Il primo si trova scostato rispetto al secondo della qnantità ε nella verticale e della quantità Δ nell'orizzontale. Si scorge subito che tanto la quantità ε quanto la quantità Δ possono essere utilizzate per la determinazione dell'indice di rifrazione del liquido. Qui si tiene conto solamente di Δ.

A tal fine consideriamo il raggio incidente s' uscente da M, il quale corrisponde al raggio emergente σ' verticale. Essendo i l'angolo di incidenza del raggio s' sulla faccia comune ai due prismi, avremo

$$1) \qquad m \operatorname{sen} i = n \operatorname{sen} A \quad \text{e} \quad n = \frac{m}{\operatorname{sen} A} \cdot \operatorname{sen} i$$

dove m è l'indice noto del prisma di vetro ed n incognito del liquido per rispetto all'aria.

Se si toglie il liquido e vi si sostituisce l'aria, avremo analogamente

$$2) \qquad m \operatorname{sen} i_0 = \operatorname{sen} A .$$

Il rapporto $\frac{m}{\operatorname{sen} A}$ è una costante determinabile con la precisione che si desidera. L'angolo di incidenza i si calcola con lo scostamento orizzontale Δ che l'immagine M_1 subisce rispetto alla mira M.

Chiamiamo con d la distanza, non misurabile direttamente, della mezzeria M dallo spigolo P del prisma di vetro (fig. 1), allora si avrà

$$\Delta = h \operatorname{tag}(i - A)$$

essendo

$$h = (d + \Delta) \operatorname{tag} A .$$

E giacchè Δ è, in generale, piccolissimo rispetto a d, potremo scrivere semplicemente

3) $$\Delta = d \operatorname{tag} A \operatorname{tag}(i - A).$$

Se A, d sono noti, e Δ è levato con le misure, l'equazione 3) ci dà i, e la 1) il valore di n.

Si può vedere con quale esattezza è determinabile d.

Facendo l'osservazione nell'aria anzichè nel liquido, risulta analogamente

4) $$\Delta_0 = d \operatorname{tag} A \,.\, \operatorname{tag}(i_0 - A),$$

dalla quale si ricava d essendo noto i_0 dalla 2).

Misurando lo scostamento Δ_0 con un errore $\delta\Delta$, risulterà in d un errore δd, ossia

$$\frac{\delta\Delta}{\delta d} = \operatorname{tag} A \,.\, \operatorname{tag}(i_0 - A)$$

poichè gli errori in A e i_0 sono trascurabili.

Sia ad esempio $A = 30°$, $m = 1{,}5$ e quindi $i_0 = 19°20'10''$ si avrà

$$\frac{\delta\Delta}{\delta d} = 10.$$

Ritornando all'equazione 3), potremo con essa calcolare l'errore dell'angolo i, che chiameremo con δi, quando sieno noti gli errori δd e $\delta\Delta$; infatti si ha

$$\delta\Delta = \operatorname{tag} A \,.\, \operatorname{tag}(i - A) \,.\, \delta d + \frac{\operatorname{tag} A}{\cos^2(i - A)}\, d \,.\, \delta i.$$

Facciamo la supposizione che l'indice di rifrazione del liquido sia $n = 1{,}6$; allora si calcola

$$\operatorname{sen} i = \frac{1{,}6}{1{,}5} \operatorname{sen} A$$

ovvero per $A = 30°$, $\log \operatorname{sen} i = 9{,}726999$, e

$$i = 32°14' \quad \text{a} \quad i - A = 2°14',$$

donde

$$\operatorname{tag} A \operatorname{tag}(i - A) = 0.022516 \quad \text{e} \quad \frac{\operatorname{tag} A}{\cos^2(i - A)} = 0.5782.$$

Da qui si ricava

$$\delta\Delta = 0.0225 \,.\, \delta d + 0.5782 \,.\, d \,.\, \delta i.$$

Ma dall'esempio sopra citato si ha ancora

$$\delta d = 10 \,.\, \delta \Delta ,$$

e per conseguenza si può calcolare il valore di δi; infatti

$$\delta i = \frac{1}{0.5782 \,.\, d} \delta \Delta - \frac{0.0225}{0.5782 \,.\, d} d\delta \,.$$

Conviene osservare che i due errori $\delta \Delta$ e δd sono tra di loro indipendenti, infatti l'errore δd risulta o può risultare da una serie di misure, mentre $\delta \Delta$ è l'errore immediato di lettura in cui si incorre in ogni singolo caso. Dovremo perciò adottare il principio degli errori medî per la determinazione di δi, vale a dire scrivere

$$\delta i^2 = \left[\frac{1}{0.5782 \,.\, d} \,.\, \delta \Delta\right]^2 + \left[\frac{0.2255}{0.5782 \,.\, d} \,.\, \delta d\right]^2$$

e facendo $\delta d = 10 \,.\, \delta \Delta$ nella peggiore ipotesi, si ha

$$\delta i^2 = \left\{\left[\frac{1}{0.5782 \,.\, d}\right]^2 + \left[\frac{0.2252}{0.5782 \,.\, d}\right]^2\right\} \delta \Delta^2$$

epperò

$$\delta i = \pm 1.4 \frac{\delta \Delta}{d} \,.$$

Abbiamo supposto che lo scostamento $\delta \Delta$ sia dato con un'approssimazione di ± 0.01 mm., cosicchè

$$\delta i = \pm \frac{0.014}{d} \,.$$

L'errore di i diminuisce con l'aumentare di d, sicchè sarà utile di adottare un prisma sufficientemente grande. Supposto $d = 10$ mm., si avrà definitivamente

$$\delta i = \pm 0.0014 \,.$$

Da questo errore nell'angolo di incidenza si passa facilmente all'errore nell'indice di rifrazioue n.

Infatti si ha

1) $$m \operatorname{sen} i = n \operatorname{sen} \mathrm{A}$$

$$\delta n = \pm \frac{m \cos i}{\operatorname{sen} \mathrm{A}} \,.\, \delta i = \pm 2.538 \,.\, \delta i$$

e infine

$$\delta n = \pm 0.0036 \,.$$

L'indice di rifrazione di un liquido può dunque aversi con questo metodo con una esattezza che è situata nella terza decimale di circa quattro unità. Ma bene inteso la precisione nella misura dello scostamento deve essere dl 0.01 mm.

Questa esattezza si può ottenere applicando una scala sotto al portaoggetti, in cui il millimetro è diviso in 50 parti; ovvero costruendo l'apparecchio direttamente sopra un portaoggetti già graduato, in guisa che il prisma con lo spigolo basale lasci scoperta detta scala. Allora si potrà osservare col microscopio la mezzeria M attraverso lo spessore del liquido e attraverso i due prismi di vetro e di liquido. La lettura sulla scala darà allora direttamente lo scostamento $\Delta = MM_1$ in orizzontale (fig. 2).

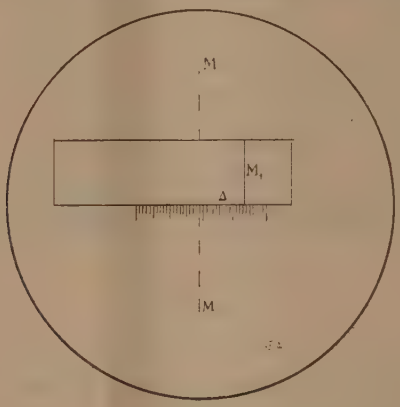


Fig. 2.

Riepilogando possiamo affermare che il metodo, qui esposto, è pratico per determinare l'indice di rifrazione al microscopio e assicura anche una esattezza, che è sufficiente per lo scopo a cui la determinazione deve servire. Il metodo è pratico in quanto con la misura dello scostamento Δ si ricava l'angolo i dall'equazione

3) $$\operatorname{tag}(i - A) = \frac{\Delta}{d \operatorname{tag} A}$$

e quindi l'indice di rifrazione del liquido in esame dall'equazione

1) $$n = \frac{m \operatorname{sen} i}{\operatorname{sen} A}$$

dove A ed m sono noti, e la costante $d \operatorname{tag} A$ può calcolarsi per mezzo della relazione

4) $$d \operatorname{tag} A = \frac{\Delta_0}{\operatorname{tag}(i_0 - A)};$$

dove Δ_0 si misura, se in luogo del liquido in esame è sostituito un liquido dalla rifrazione nota o l'aria. In questo ultimo caso è

$$2) \qquad \operatorname{sen} i_0 = \frac{\operatorname{sen} A}{m} .$$

Clerici ha supposto che lo scostamento sia proporzionale alla tangente trigonometrica dell'angolo di deviazione come pel caso dell'angolo degli assi ottici; ma è evidente che il microscopio non può dare, come un cannocchiale accomodato per l'infinito, la deviazione di due raggi (di cui uno è verticale), quando esso venga puntato a un oggetto vicino, quale è la mezzeria nel caso nostro. Di più si vede che lo scostamento Δ cresce con d, con l'angolo A e con l'indice m, ed è perciò privo di valori massimi.

Matematica. — *Alcune proprietà degli integrali di certe classi di equazioni differenziali.* Nota di Filippo Sibirani, presentata dal Corrispondente Ernesto Pascal.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Meccanica. — *Sul problema dell'equilibrio elastico, dei solidi omogenei ed isotropi, dati gli spostamenti in superficie.* Nota del dott. Umberto Crudeli, presentata dal Socio V. Volterra.

Nella mia Nota precedente (1), intitolata: *Metodo diretto per risolvere, dati gli spostamenti in superficie, il problema dell'equilibrio dei corpi elastici omogenei ed isotropi*, ho considerato completamente note le g_1, g_2, g_3, mentre contengono tre integrali, estesi allo spazio S, nei quali figura il Δ^2 delle funzioni incognite.

La considerazione di questi integrali, nel loro giusto significato, ci indurrebbe ad una equazione integrale di 2ª specie, nella quale la dilatazione θ è funzione incognita. Però la discussione relativa al nucleo, nei punti della superficie σ dello spazio S, non è, nello stato attuale, abbordabile.

(1) V. Rendic. d. R. Acc. d. Lincei, vol. XVIII, 2° sem., fasc. 10°, pag. 459.

Fisica. — *Sul comportamento magneto-ottico di alcune linee spettrali*(1). Nota di Mario Tenani, presentata dal Corrispondente A. Battelli.

Osservando il comportamento magneto-ottico della linea Mg $\lambda = 5167$ e confrontando gli sdoppiamenti nei due casi più comuni di osservazione del fenomeno di Zeeman (2) ebbi occasione di notare come la distanza delle linee laterali del tripletto, fosse diversa da quella delle linee del doppietto longitudinale e che la differenza di tali distanze non fosse tale da giustificare l'applicazione della teoria.

Poco di poi anche il prof. Nagaoka (3) confrontava lo sdoppiamento del doppietto e delle linee laterali del tripletto di alcune linee dell'elio, mediante lo spettroscopio a gradinata dell'Università di Tokyo (35 piastre della grossezza di un centimetro) che gli permise di seguire le curve che rappresentano gli sdoppiamenti stessi in funzione del campo magnetico partendo dai campi più deboli. Dall'esame di queste curve egli potè trarre per queste linee dell'elio la medesima conclusione.

Il procedimento che mi guidò si può schematizzare così:

Dette N e Q due certe quantità (4), si è trovato che le linee laterali del tripletto hanno frequenze che differiscono da quella della riga emessa in assenza del campo rispettivamente di

$$\mu_1 = \frac{N - Q}{2} \qquad \mu_2 = \frac{N + Q}{2}$$

Da ciò risulta come N esprima nella scala delle frequenze il valore della dissimmetria del tripletto. La distanza delle linee stesse è risultata espressa, nella scala delle frequenze, da

$$\sqrt{4\,\mu_0^2 + N^2},$$

dove $2\,\mu_0$ non è altro che la distanza, misurata nella stessa scala, delle linee del doppietto longitudinale: si può cioè considerare la distanza delle linee laterali del tripletto come l'ipotenusa di un triangolo rettangolo di

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Fisica dell'Univ. di Pisa, diretto dal prof. A. Battelli.

(2) Rend. R. Acc. dei Lincei XVIII (5) 677, giugno 1909.

(3) Nature, 12 agosto 1909 pag. 188.

(4) Voigt, *Magneto und elettro-optik*, pagg. 170-171.

cui uno dei lati rappresenti la distanza delle linee del doppietto, l'altro rappresenti la dissimmetria del tripletto. Per una nota proprietà risulta quindi che la differenza che la teoria lascia prevedere tra gli sdoppiamenti delle linee laterali del tripletto e di quelle del doppietto deve, essere minore della dissimmetria del tripletto.

Osservazioni fatte da me in proposito sopra la linea b_4 del Mg ed esposte nella Nota citata, ebbero invece a condurre a opposto risultato.

Il desiderio di stabilire con precisione il legame tra i due casi più importanti di osservazione del fenomeno di Zeeman, e le conclusioni stesse che ho pensato di poter trarre dalla citata osservazione sulle linee del magnesio, mi hanno spinto a ripetere su altre linee il medesimo esame. Le difficoltà non lievi del metodo di studio da me iniziato sulle linee del magnesio, furono felicemente superate per il cadmio e per il mercurio. Per questi corpi presi naturalmente a considerare linee che si scomponessero perpendicolarmente al campo in tripletti puri e, come per il magnesio, preferii studiare le linee appartenenti alla seconda serie secondaria, che meglio delle altre linee si prestano all'esame perchè il valore elevato della costante $\frac{e}{m}$ che per esse fu determinata, permette un esame più comodo.

Le linee da me studiate furono pel cadmio $\lambda = 4678.37$ e pel mercurio $\lambda = 4046,3$. Qui accennerò solo alle esperienze sul cadmio: risultati analoghi ho ottenuto sui vapori di mercurio usando la luce emessa da tubi di Geissler appositamente costruiti per lo scopo di questo lavoro; ma l'esposizione di tali esperienze richiederebbe qui troppo spazio: esse saranno esposte ampiamente in un lavoro d'insieme in cui ho in animo di riassumere questi studî.

Come per il magnesio, anche per tali corpi il confronto avvenne conducendo contemporaneamente sulla fenditura dello spettroscopio la luce emessa longitudinalmente al campo attraverso i fori dell'elettro-magnete e quella emessa perpendicolarmente.

La luce emessa dai vapori di cadmio fu ampiamente studiata, specialmente dopo le esperienze di Michelson, al Bureau International de Métrologie. Michelson stesso e Hamy poi, diedero il modo di ottenere questa luce da tubi a vuoto, specie di tubi di Geissler a vuoto molto spinto in cui si fa avvenire la scarica di un rocchetto dopo averli scaldati a sufficienza (300° circa) per ottenervi una certa densità di vapore del cadmio ivi chiuso. Ma questi dispositivi, se bene si prestano per esaminare la luce emessa da tali tubi longitudinalmente ai tubi stessi, non si prestano per esaminare (come per il confronto che mi proponevo era necessario) la luce emessa in direzione normale alla precedente, pel fatto che la parte strozzata del tubo ben presto si copriva nei tubi da me costruiti a cominciare dalla estremità più prossima all'elettrodo + di un deposito nerastro che impediva l'uscita della luce. Per questa ragione abbandonai dopo alcune prove l'idea di costruire i tubi

di forma speciale che pel mio scopo abbisognavano, e ricorsi nuovamente, come pel magnesio, alla scintilla fra elettrodi di cadmio. A ciò mi adattai solo per necessità, perchè l'esperienza coi tubi mi avrebbe consentito anche pel cadmio precisione maggiore.

Hamy ha dimostrato con metodi interferenziali (1) che nella luce emessa dalla sua lampada la linea 4678 qui studiata è doppia a componenti uguali: fornisce frangie che si separano completamente allorchè la differenza di cammino dei due raggi interferenti è 7 cm., e che sono ancor completamente visibili quando tale differenza di cammino è di 21 cm. Nei raggi incomparabilmente meno netti emessi dalla scintilla, sarebbe forse ben difficile ricercare tali particolarità.

Nel presente studio adoperai come in quello sul magnesio un reticolo di Rowland del raggio di m. 3,22 con una superficie rigata di 8 cm. e 568 righe per mm. La montatura è quella di Rowland. Alla fenditura di precisione venne data sempre una larghezza di circa cm. 0,03. Il rocchetto usato per lo studio del cadmio e la capacità del circuito di scarica erano gli stessi del lavoro precedente: l'autoinduzione dovette essere alquanto aumentata per ottenere una sufficiente nettezza delle righe. Alla scintilla, che avveniva nell'interspazio dei poli di un elettromagnete di Weiss e, come per il magnesio, perpendicolarmente alle linee di forza, fu data una lunghezza di circa 2 mm. Fu usata anche qui la stessa disposizione stigmatica del reticolo che fu descritta a proposito del precedente studio. Però per ricercare se le lunghe pose, che si rendevano così necessarie, avessero una qualche influenza a causa della inevitabile variabilità del campo allo scaldarsi degli avvolgimenti dell'elettromagnete, sul risultato delle esperienze, venne anche tolta la lente suddetta e fatte pervenire direttamente sulla fenditura (la cui lunghezza utile era di cm. 1,5), a qualche distanza l'una dall'altra, le due immagini della scintilla dovute rispettivamente alla luce emessa longitudinalmente e perpendicolarmente al campo magnetico. Analogamente a quanto avvenne pel Mg le misure sui clichés si effettuavano con un comparatore che può dare il centesimo di mm. Il campo magnetico usato in queste misure sul cadmio fu misurato in base allo sdoppiamento del doppietto e alle determinazioni della costante $\frac{e}{m}$ fatta da Cotton e Weiss per le linee analoghe allo zinco. Esso risultò nelle varie fotografie intorno ai 16800 gauss. Ebbi anche qui cure specialissime di dare ai due spettri da confrontarsi uguale chiarezza e ciò diminuendo convenientemente l'intensità della luce longitudinale. L'esame avvenne pel cadmio nello spettro del secondo ordine, pel mercurio nel terzo ordine. Il reticolo da me usato ha una speciale luminosità nell'estremo violetto (ove cade la 4047) del terzo ordine,

(1) Hamy, C. R. 1894.

dove il potere risolutivo del reticolo raggiunge 150.000 e ciò mi permise di eseguire le fotografie in tale regione in un tempo molto breve (5 o 6 primi). Le lastre adoperate furono lastre Lumière marca **Σ**.

Dalle misure risulta, d'accordo colle osservazioni precedenti, che la dissimetria del tripletto risulta insensibile tanto per la riga Cd, $\lambda = 4678$ che per la Hg $\lambda = 4047$.

Risultò invece anche qui l'esistenza di una differenza degli sdoppiamenti nelle due direzioni. Pel cadmio la misura fu relativamente facile e risultò sulle fotografie che la distanza delle linee laterali del tripletto è maggiore di quella delle linee del doppietto di 3 cmm., corrispondenti a 0,07 unità Ångström. Molto più difficile, nonostante la nettezza maggiore delle righe che si può raggiungere coi Geissler, fu la misura per quanto riguarda il mercurio. Come ho detto il vapore era portato all'emissione in un tubo il cui capillare era disposto normalmente al campo: ora occorre qui tener presente che, per le riflessioni che avvengono sulla superficie del capillare, le radiazioni emesse nelle varie direzioni sono sempre parzialmente sovrapposte come risulta subito evidente dal fatto che in tutti i miei clichés (una quindicina) tra le due righe del doppietto longitudinale compare sempre abbastanza visibile la linea interna del tripletto. Approfittando degli insegnamenti contenuti in proposito in una recentissima pubblicazione del prof. Zeeman [1], ho ultimamente eseguito, ed ora sto studiando, delle fotografie in cui mediante un nicol ho tentato di estinguere questi raggi riflessi: devo dire però che l'estinzione della riga mediana non mi è riescita completamente. Se qualche deduzione può trarsi dalle numerose fotografie fin qui eseguite dirò che, avendo cura di far le pose più brevi possibili, e puntando il microscopio nel comparatore sul massimo di impressione della riga, potei anche per questa linea constatare che le righe laterali del tripletto (o almeno i massimi di impressione) hanno una distanza che supera sulle lastre quella dei punti corrispondenti delle linee del doppietto longitudinale di 2 cmm. corrispondenti a 0,04 A°. Come ho detto, mi riserbo di ritornare su questo punto cui annetto grandissima importanza, usando tubi con capillari più sottili di quelli adoperati (diametro mm. 1,8) tali da eliminare le riflessioni accennate.

La concordanza di queste osservazioni mi induce però a ritenere confermate le deduzioni già tratte pel magnesio; e cioè:

1°, come realmente esistente per le linee della seconda serie secondaria degli elementi del secondo gruppo di Mendelejeff (a cui le linee studiate appartengono) una differenza tra gli sdoppiamenti nelle due direzioni principali di osservazione.

2°, che tale differenza non segue le leggi che la teoria ha fatto prevedere.

[1] P. Zeeman, Phys. Zeitschr, 1 gen. 1910.

Geologia. — *Osservazioni morfologiche sull'alto bacino del Noce (Tirreno)*. Nota del dott. R. Almagià, presentata dal Socio G. Dalla Vedova.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Minerologia. — *Sugli acidi silicici di Tschermak* [1]. Nota del dott. Aurelio Serra, presentata dal Socio Struever.

Nel 1903 G. Tschermak [2] faceva conoscere un nuovo metodo d'indagine della costituzione chimica dei silicati, consistente nella determinazione dell'acido silico dal quale ciascuno di essi deriva. Il metodo di Tschermak consiste, com'è noto, nel decomporre i silicati alla temperatura ordinaria o a non più di 70° con acido cloridrico diluito e nello studio delle variazioni di peso che subisce l'acido silicico ottenuto e purificato, tenuto all'aria. Pesando ad intervalli fissi l'acido stesso, si osserva che dapprima la differenza fra due pesate successive è assai grande, mentre bruscamente in seguito diventa più piccola. Tschermak ha ammesso che la variazione repentina nella quantità di acqua che sfugge in un dato tempo indica l'eliminazione totale dell'acqua meccanicamente commista, dimodochè determinando in quel momento il rapporto Si : H, si verrebbe a conoscere la composizione dell'acido silicico dal quale dovrebbe derivare il silicato studiato.

Tschermak ed i suoi allievi, ai quali si è unito in Italia il Baschieri [3], hanno eseguito molte determinazioni su parecchi silicati giungendo a risultati non sempre in accordo con quelli prevedibili *a priori*. Sopra tutto strano fu il fatto che mentre il metodo di Tschermak conduceva a considerare l'olivina $(Mg\ Fe)_2\ Si\ O_4$ come un metasilicato, il metodo stesso stabiliva che la monticellite $Ca\ Mg\ Si\ O_4$ era, invece, un ortosilicato, mentre le intime relazioni che passano fra i due minerali non permettono di supporre che nella loro costituzione chimica intercedano differenze essenziali.

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto Mineralogico della R. Università di Sassari.

(2) *Ueber die chemische Konstitution der Feldspathe*. Sitzungsber. der Akad. der Wissensch. in Wien, 1903, CXII, Abt. I, 355. *Darstellung von Kieselsäuren durch Zersetzung der natürlichen Silicate*.

(3) *Studio sulla costituzione delle zeoliti*, Processi verbali Soc. toscana di Scienze Nat., Seduta del 3 marzo 1907. *Sulla costituzione dell'ilvaite*, Ibidem, 5 maggio 1907. *Nuove considerazioni sulla costituzione dell'ilvaite*. Ibidem, 8 marzo 1908. *Nuovo contributo allo studio della costituzione chimica delle zeoliti*, Memoria della stessa Società, vol. XXIV.

Un altro fatto assai grave fu che, esperimentando sulla lievrite elbana, esattamente con la stessa tecnica, Himmelbauer [1] ottenne a Vienna un acido con 24,06 e 22,79 % H_2O, e Baschieri [2] a Pisa uno con 29,52 e 31,76 % H_2O, il che faceva sorgere il dubbio che minime differenze non avvertite nelle condizioni delle esperienze possano influire assai fortemente sulla composizione chimica degli « acidi » di Tschermak. Ciò era del resto facilmente supponibile da chi conosceva i lavori splendidi di van Bemmelen sugli idrogeli silicei, lavori ignoti a Tschermak come egli stesso ha riconosciuto; ed appunto dai conoscitori di tali lavori — Jordis [3], Mügge [4] e Zambonini [5] prima e dallo stesso van Bemmelen [6] poco dopo — furono mosse numerose e gravi obbiezioni al metodo di Tschermak. Questi recentemente [7] ha riassunte le sue osservazioni e le sue difese in un lavoro che tende a porre la questione nei suoi veri termini, perchè in esso lo Tschermak non dà più al suo metodo il valore assoluto che gli aveva prima assegnato, e, di più, riconosce che, come già da un anno innanzi per il primo aveva obbiettato Zambonini, il metodo stesso non può applicarsi senz'altro che a quei silicati che il Vernadskij chiamò semplici. Inoltre Tschermak cominciò anche ad ammettere che nei suoi « acidi » possano entrare in gioco, per quel che riguarda l'acqua, i fenomeni di assorbimento, venendo così ad onta di tutta la sua abilità polemica, a riconoscere il fondamento di esattezza sul quale poggiano le critiche degli studiosi su indicati.

Mügge (l. cit.), studiando la natrolite, è arrivato al risultato che la tensione del vapor d'acqua, nell'ambiente nel quale vien posta la silice ottenuta da quel minerale, esercita una forte influenza sulla sua composizione centesimale. Mancavano però, finora, esperienze sistematiche atte a stabilire se le variazioni nelle condizioni sperimentali influiscano e quanto sulla composizione degli acidi di Tschermak. Il prof. Zambonini mi consigliò di studiare sotto questo punto di vista la leucite, minerale del quale era facile avere una certa quantità; e mi è grato esprimergli qui i miei più vivi ringraziamenti per i consigli dei quali mi è stato prodigo nell'esecuzione del lavoro.

(1) *Ueber Lievrit und die Datholithgruppe.* Sitzungberichte der k. Akad. der Wissensch. in Wien, 1905, CXV, Abt. I, 1177.

(2) Loc. cit.

(3) *Zur Chemie der Silikate.* Zeitsch. f. angew. Chemie, 1906, XIX, Heft. 41. — *Ueber kolloidale Kieselsäure.* Zeitsch. f. Chemie und Industrie der Kolloide, 1906, Heft. 4.

(4) *Bemerkungen und Versuche zu Tschermak's Methode der Darstellung vom kieselsaüren* etc. Centralblatt für Min. Geol. etc. 1908, 129.

(5) *Contributo allo studio dei silicati idrati.* Memoria estratta Atti Reale Accademia Scienze fisiche, matematiche e naturali, vol. XIV, serie 2ª.

(6) *Die Absorption.* Das Wasser in den kolloiden, besonders in dem Gel der Kieselsäure. Zeitsch. f. anorg. Chemie 1897, XIII.

(7) *Zur Teorie der silicate.* Zeitschr. f. kryst. 1901, XXXIV, 37.

La leucite che ho avuto a mia disposizione proveniva dal noto giacimento del Tavolato ed era sotto forma di netti cristalli assai puri, che furono, del resto, purificati con ogni cura. La sostanza fu polverizzata in un mortaio d'agata e la polvere passata attraverso un setaccio a maglie strette, in modo da ottenere un campione molto uniforme. Furono instituite tre serie di esperienze, adoperando in una acido cloridrico concentrato di densità 1,19 e nelle altre due acido cloridrico variamente diluito, di densità 1,072 nella seconda serie e 1,050 nella terza. In tutte le esperienze vennero impiegati gr. due di leucite e furono messi insieme con un determinato numero di cc. di HCl. Quando il minerale fu completamente ottenuto e la silice separata in fondo al *becker*, il liquido soprastante venne sifonato e sostituito giornalmente con eguale volume di acqua distillata sino a lavaggio completo: ossia fino a tanto che non si ottenne più la reazione del cloro per l'aggiunta di $AgNO_3$. Nelle esperienze N. 6, 12, 18 fu adoperata la temperatura del bagno maria soltanto durante il tempo necessario all'attacco del minerale, terminato il quale nel tempo occorso per il lavaggio si tennero i *becker* alla temperatura di 14°. Nelle esperienze N. 5, 11, 17 il minerale fu tenuto a 40°, non solo durante la decomposizione, ma fino a lavaggio completo della silice ottenuta. Nelle esperienze eseguite a temperatura diversa da quella dell'ambiente, si provvide sempre a rimpiazzare l'acido evaporato, in modo che la sua quantità e la sua concentrazione non subissero variazioni durante l'esperienza.

La silice, ricavata in ciascuna esperienza aveva sempre aspetto intermedio tra il gelatinoso ed il polverulento; venne raccolta un su vetrino e pesata sino a peso costante, anzichè fino al « knick » di Tschermak, perchè la rapidità con la quale si giunse in vicinanza del peso costante non permise di determinarlo esattamente, se pure realmente esiste. Ciò non può, peraltro, influire nelle conclusioni che si trarranno dalle esperienze eseguite, perchè se in tutti i casi l' « acido » di Tschermak fosse stato identico, evidentemente la perdita di peso fra il momento corrispondente al « knick » e quello in cui si raggiunse il peso costante sarebbe stato sempre la stessa. L'acqua contenuta nelle diverse silici fu determinata, per arroventamento in una lampada Teclu, fino a peso costante. Nella tabella che segue sono riuniti tutti i dati sperimentali ottenuti:

Numero di esperienza	HCl di densità	Quantità usatane cc.	Temperatura	Acido silicico ottenuto	H_2O %	Tempo impiegato per il lavaggio
1	1,19	100	14°	1,0780	23,00	12 giorni
2	1,19	200	14	1,2960	23,22	12 »
3	1,19	200	14	1,3060	23,20	12 »
4	1,19	400	14	1,2100	23,47	12 »
5	1,19	200	40°	1,2280	26,14	11 »
6	1,19	200	b. m.	1,1290	20,90	10 »
7	1,07	100	14°	1,3190	26,76	10 »
8	1,07	200	14	1,2300	24,23	10 »
9	1,07	200	14	1,3950	24,27	10 »
10	1,07	400	14	1,2790	24,55	9 »
11	1,07	200	40°	1,130	20,10	9 »
12	1,07	200	b. m.	1,1400	22,11	8 »
13	1,05	100	14°	1,2620	25,67	10 »
14	1,05	200	14	1,4720	27,03	11 »
15	1,05	200	14	1,2200	25,00	10 »
16	1,05	400	14	1,3280	25,68	9 »
17	1,05	200	40°	1,0440	31,80	8 »
18	1,05	200	b. m.	1,2490	24,90	8 »

Come si vede, la temperatura alla quale il minerale viene decomposto, quella alla quale l'« acido silicico » ottenuto viene tenuto fino a raggiungere il peso costante, la quantità e la concentrazione dell'acido cloridrico che si adopera per attaccare la leucite, influiscono fortemente sulla composizione della silice che si ottiene. Questa, infatti, contiene acqua in quantità variabile fra il 20 e il 31,80 %, dimodochè l'acido dal quale può supporsi derivi la leucite in base alle esperienze riferite presenta un rapporto $H_2O : SiO_2$ oscillante fra 1 : 1,19 e 1 : 0,64: potrebbe, quindi, avere le due formole estreme

$$H_{10} Si_6 O_{17} \quad \text{e} \quad H_6 Si_2 O_7 .$$

Nè bisogna dimenticare che le mie esperienze portano in loro stesse la misura dell'esattezza con la quale furono eseguite: in ciascuna serie le due esperienze condotte con la medesima quantità di acido e nelle identiche condizioni hanno dato risultati concordanti fra loro. Ciò dimostra che le variazioni irregolari osservate nella composizione degli « acidi silicici » ottenuti dalla leucite non dipendono da inesattezze sperimentali, ma che, invece, un metodo che conduce a tali risultati disparati non può certo pretendere di essere posto a base delle nostre ricerche sulla costituzione dei silicati.

Chimica. — *Un apparecchio di laboratorio, per la preparazione del fluoro* (1). Nota I di Gino Gallo, presentata dal Socio E. Paternò.

Il classico tubo ad U di platino del Moissan (2) per la preparazione del fluoro, mediante elettrolisi dell'acido fluoridrico anidro, reso conduttore con fluoridrato potassico, non è in realtà molto economico, per un laboratorio scientifico non dotato di mezzi eccessivamente larghi, ragione per cui lo stesso Moissan ha eseguito. con buon risultato, delle ricerche per sostituire al tubo di platino, un tubo di rame. La disposizione è perfettamente la stessa; e cioè ciascuna branca del tubo ad U. viene chiusa per mezzo di un tappo a vite, nel quale è inserito un cilindro di fluorina, attraversato a sua volta da un elettrodo di platino. Alla parte superiore di ciascuna branca del tubo viene saldato un tubo a svolgimento per il fluoro da una parte, e per l'idrogeno dall'altra.

Questo apparecchio presenta però, come quello di platino, l'inconveniente di richiedere una quantità abbastanza forte di acido fluoridrico anidro; inoltre la chiusura a vite con tappi isolanti di fluorina, non è molto facile, data la difficoltà che presenta la fluorina ad essere lavorata, per la sua tendenza a sfaldarsi; infine la saldatura dei tubi a sviluppo, costituisce un punto debole dell'appareccio in rame. per la rapidità con cui viene attaccata dall'acido fluoridrico e specialmente dal fluoro.

Successivamente Poulenc e Meslans (3) hanno costruito un apparecchio in rame, riportato in tutti i trattati, nel quale essi si propongono di ottenere il fluoro libero, risolvendo le tre condizioni seguenti:

1. Soppressione degli isolanti in fluorina, ed inoltre di qualunque saldatura nello spazio anodico, in cui si sviluppa il fluoro.

2. Impiego di un diaframma inattivo dal punto di vista elettrolitico fra lo spazio anodico e quello catodico, diaframma, che pur offrendo la minore resistenza possibile, permetta una separazione completa dei due gas idrogeno e fluoro, che si sviluppano durante l'operazione.

3. Realizzazione di un dispositivo tale da permettere di aumentare la superficie utile degli elettrodi, e di ridurre al minimo lo strato di elettrolita interposto fra loro, in modo da diminuire la resistenza elettrica dell'apparecchio, e da cui deriva un minore riscaldamento del bagno.

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di chimica applicata della R. Scuola Ingegneri di Roma.

(2) H. Moissan, *Le fluor et ses composés*. Ed. Steinheil, Paris.

(3) Poulenc et Meslans, *Revue général de l'acétyléne*, 230, 1900.

L'apparecchio di Poulenc e Meslans sia per uso industriale, che per laboratorio, consta, come è noto, di un vaso cilindrico esterno in rame, contenente l'elettrolita, e funzionante da catodo; il vaso viene chiuso con un coperchio, fissato al vaso inferiore mediante dei bulloni di ferro a vite, ed isolato da quello per mezzo di un disco di gomma. Al coperchio stesso viene *saldato* nella parte interna un cilindro di rame, chiuso alla parte inferiore, e che, funzionando da diaframma, porta in basso dei fori praticati sulla parete cilindrica; entro a questo cilindro viene inserito, attraverso il coperchio, un tubo di rame, *saldato* al fondo del cilindro, rivestito alla parte inferiore di una lamina di platino, e destinato a costituire l'anodo. Il coperchio stesso viene collegato col polo positivo della sorgente di energia elettrica. Il fluoro e l'idrogeno che si devono svolgere rispettivamente nello spazio anodico ed in quello catodico, vengono inviati entro due tubi di rame, avvolti, sopra il coperchio, a serpentino, che funziona da refrigerante a riflusso.

Dovendo io, per alcune ricerche che avevo in animo di compiere, come dirò in altra Nota, ottenere del fluoro libero, mi parve che l'apparecchio dei sigg. Poulenc e Meslans, rispondesse meglio allo scopo, e ne ho fatto perciò costruire uno, secondo le indicazioni date dagli autori.

La preparazione dell'acido fluoridrico anidro, venne fatta col processo Fremy [1] per decomposizione del *fluoridrato potassico secco*. Circa la preparazione del fluoridrato secco si hanno due versioni: dapprima si prepara l'acido fluoridrico acquoso esente da silice, neutralizzando una quarta parte dell'acido del commercio con carbonato potassico, e distillando il miscuglio a 120° in un bagno di olio. A questa temperatura il fluosilicato di potassio non viene decomposto, e si ottiene un acido esente da silice. Secondo il Moissan (l. c.) questo acido viene allora diviso in due parti, e si satura esattamente la prima metà con carbonato potassico; la soluzione di fluoruro potassico viene allora addizionata con l'altra porzione di acido fluoridrico per avere il fluoridrato. *Quest'ultimo sale viene allora disseccato a b. m. a. 100°* e la capsula di platino che lo contiene viene posta nel vuoto, in presenza di idrato potassico fuso e di acido solforico. L'acido e la potassa vengono rinnovati tutte le mattine per 15 giorni consecutivi.

Mediante l'evaporazione a secco a b. m. il fluoridrato potassico si trasforma, dopo raffreddamento, in una massa dura e compatta, che deve venire triturata in mortaio di ferro per ridurla in polvere. Il sale così preparato e dopo essiccamento nel modo anzidetto, sottoposto a distillazione in istorta di platino perfettamente chiusa ed in comunicazione con un serpentino e con un recipiente di platino immerso in ghiaccio e sale, non fornisce che una piccola quantità di acido fluoridrico anidro, e precisamente, per dare un'idea, 500 gr. di fluoridrato secco, danno solo da 3 a 5 gr. di acido fluoridrico anidro.

[1] Ann. Chem. Ph. (3), 47, 5, 1856.

Secondo l'altra proposta (1) si aggiunge a poco a poco, ad uno o due kg. di acido fluoridrico puro di silice e titolato, contenuto in una capsula di argento raffreddata esternamente con acqua, la quantità calcolata di carbonato di potassio puro e secco necessario per ottenere il sale acido; il fluoridrato si depone allora sotto forma di una gelatina trasparente; dopo completo raffreddamento, lo si raccoglie in un pannolino e si lascia sgocciolare per 12 ore. Il sale viene quindi disteso su dei fogli di carta da filtro, che si rinnovano fino a che non vengano bagnati dal sale; s'introduce quindi il sale nel vuoto per parecchi giorni, in presenza di potassa fusa. Come si vede in questo secondo caso, si evita il riscaldamento a b. m., ed il sale si conserva in uno stato granulare minutamente cristallino. Se nonchè il suo essiccamento completo richiede un tempo molto più lungo. La quantità di acido fluoridrico anidro che si ottiene, è un po' più elevata che non nell'altro caso (e cioè circa 10 gr. di HF per 500 gr. di fluoridrato), ma sempre di gran lunga inferiore, alla quantità calcolata dalla formula KF.HF, che viene ammessa per il fluoridrato potassico.

Per evitare uno spreco troppo grande di carbonato di potassio puro, si può utilizzare, come io ho fatto, il residuo di fluoruro potassico, che rimane nella storta di platino dopo distillazione, per preparare nuovo fluoridrato, mediante trattamento colla quantità necessaria di acido fluoridrico acquoso.

La decomposizione poi del fluoridrato secco, per ottenere dell'acido fluoridrico anidro, ed il maneggio di quest'ultimo, sono operazioni estremamente delicate, che richiedono una pratica sperimentale, che si fa dapprima a proprie spese. L'apertura della bottiglia in cui l'acido si è raccolto, provoca un getto di fumi che arrivando in contatto solo per qualche istante colle mani, determinano delle scottature dolorosissime, con corrosione profonda dei tessuti, e febbre che dura per 2 o 3 giorni. Anche il lavaggio successivo con soluzione di soda caustica, non è sufficiente a neutralizzare l'azione dell'acido; la pelle indurisce alla superficie, mentre al disotto si va formando man mano del pus. Io impiegavo con buon risultato dei lavaggi, per iniezione al disotto dello strato di pelle dura, con soluzione sterilizzata all'1 per cento di idrato sodico. In tutte queste operazioni è necessario però ricorrere all'impiego di guanti di gomma. Quanto all'azione di fumi diluiti dell'acido sulle vie respiratorie e sulla vista, io che da più di due anni mi ci trovo in mezzo, devo dire che non ho risentito alcun danno.

La piccola quantità di acido fluoridrico così ottenuta in una sola distillazione, non era sufficiente per arrivare a stabilire il contatto fra gli elettrodi del mio apparecchio, in cui erano necessari circa 30 gr. di HF; e perciò dovevo ripetere due o tre volte la preparazione del fluoridrato secco, e la distillazione, ciò che richiedeva da 2 a 3 mesi di tempo. Una volta pre-

(1) Moissan, *Traité de chimie minérale*, tom. I, pag. 78 e Fremy, l. c.

parato l'acidro anidro, era necessario introdurre questo rapidamente nell'apparecchio di elettrolisi perfettamente secco. Per far ciò, siccome la chiusura del coperchio mediante i bulloni a vite in ferro, richiede un tempo abbastanza lungo, durante il quale l'acido può assorbire direttamente dell'acqua, io credetti necessario di introdurre dapprima nell'apparecchio solo il fluoridrato potassico, riunire quindi le due parti ed eseguire il riempimento attraverso uno dei tubi a serpentino piegato opportunamente entro la bottiglia dell'acido fluoridrico, e provocando dall'altro tubo un'aspirazione mediante una pompa a mercurio. Data però la piccola quantità di acido fluoridrico prodotto in ogni distillazione, e la lunghezza del serpentino, avveniva che le prime porzioni di acido non arrivavano nemmeno all'interno, e solo dopo ripetute aggiunte, ho potuto stabilire il contatto fra i due elettrodi.

L'introduzione dell'HF nell'apparecchio risulta quindi in ambedue i casi oltremodo incomoda e poco pratica.

Ho iniziato allora l'esperienza, immergendo l'apparecchio in cloruro di metile liquido, ed inviando attraverso all'elettrolita una corrente di 50 Volt e di 2 o 3 Ampère. Ho ripetuto parecchie volte l'esperienza, ma inutilmente; non si aveva sviluppo di fluoro, ma solo di idrogeno, al polo negativo.

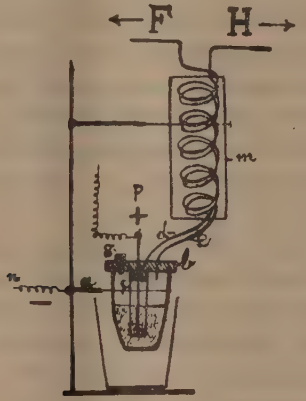
Cercando di spiegarmi questo comportamento, ho smontato l'apparecchio, e studiai bene le condizioni di questo. In primo luogo il disco in gomma che doveva isolare le due parti dell'apparecchio, era stato fortemente intaccato dai fumi dell'acido, e disgregato in una sostanza umidiccia, che si estendeva fino quasi ai bulloni a vite; questa non poteva perciò stabilire più un buon isolamento elettrico.

Le saldature che univano il cilindro ed il tubo di rame al coperchio, erano state profondamente intaccate dall'acido fluoridrico; inoltre la parete esterna del diaframma presentava una bellissima superficie di rame lucente, e risultava fortemente intaccata, mentre l'acido teneva in soluzione una forte quantità di rame. Dunque era avvenuto quanto si poteva prevedere *a priori*. L'elettrolisi cioè aveva avuto luogo fra il recipiente esterno (polo negativo), e la superficie esterna del diaframma, che, essendo saldato al coperchio, funzionava direttamente da polo positivo, e perciò nello stesso spazio catodico si aveva separazione di idrogeno e fluoro, il quale in parte intaccava il rame, per dare fluoruro di rame ed in parte si ricombinava all'idrogeno.

Io ho cercato allora di modificare l'apparecchio, riducendone la capacità, ed isolando le due parti con un disco di ebanite. Sostituii le saldature del diaframma e del tubo di rame al coperchio, con degli attacchi a vite. Inoltre, contrariamente a quanto propongono gli autori, isolai il tubo di rame funzionante da anodo, dal fondo del diaframma, ed infine cercai di rendere non conduttore il diaframma stesso, ricoprendolo con una vernice

isolante. Preparai quindi nuova quantità di acido fluoridrico anidro, e ripetei l'esperienza. Il fluoro non si otteneva, e ciò perchè non mi fu possibile trovare una vernice resistente all'azione dell'acido fluoridrico anidro, e del fluoro; quando solo un punto della superficie di rame del diaframma veniva scoperto, questa incominciava subito a funzionare da elettrodo, dando luogo alla soluzione del rame, senza separare il fluoro.

Quindi l'apparecchio di Poulenc e Meslans, almeno come è descritto dagli autori, non risponde affatto alle condizioni esposte in principio, e sebbene sembri a prima vista molto semplice e pratico, esso risulta, in modo assoluto, inadatto alla preparazione del fluoro.



Ammaestrato da questa lunga serie di tentativi, io ho costruito un semplice apparecchio da laboratorio, il quale se ricorda nelle sue linee generali quello di Poulenc e Meslans, non ne presenta però gli inconvenienti. L'apparecchio è poco costoso e di facile costruzione, e, ciò che è più interessante, richiede piccole quantità di acido fluoridrico anidro.

Esso consta (vedi figura) di un crogiuolo ordinario di platino, della capacità di circa 50 cc., il quale viene sostenuto da un anello metallico (*a*), che lo mette in comunicazione col polo negativo della corrente. Il crogiuolo può venire saldato con un coperchio di solfo (*b*), che per la sua facile fusibilità si presta molto bene a qualunque lavorazione, è inoltre un buon isolante elettrico, non viene attaccato dall'acido fluoridrico anidro, e dopo fusione, aderisce fortemente al platino. Il coperchio si ottiene facilmente fondendo dello solfo, entro un *becher* di dimensioni convenienti, e lasciandolo poi raffreddare. Al momento della solidificazione si sbatte leggermente il *becher* sopra un tavolo, per provocare una cristallizzazione minuta dello solfo, e quindi per ottenere una massa compatta. Per staccare la massa, del-

l'altezza di 1 cm. e mezzo circa, dal vetro, si riscaldano debolmente le pareti del bicchiere e quindi si estrae il disco di solfo che funzionerà da coperchio. Nella parte centrale del disco di solfo, viene saldato un cilindretto di platino (*c*), di lunghezza tale da non toccare il fondo del crogiuolo; il cilindretto, chiuso alla parte inferiore, porta in basso dei forellini sulla parete laterale, allo scopo di stabilire una comunicazione fra il suo interno e l'esterno. Esso si prepara avvolgendo una lamina di platino su sè stessa, inserendo i bordi uno dentro l'altro a spina, e fissandoli per compressione. Il fondo del cilindro si chiude o con un disco di platino a tenuta, o più semplicemente con un dischetto di zolfo dello spessore di 2 o 3 mm., che si fa aderire mediante fusione alle pareti interne del cilindro.

Alla parte superiore del cilindretto si applica, a due centimetri dal bordo, un disco di fluoruro potassico fuso, che viene attraversato da un grosso filo di platino, avvolto a spirale, che arriva sino quasi al fondo del cilindretto, e dal tubo a sviluppo *d*. Si ricopre il disco con un piccolo strato di fluoruro di calcio in polvere, e quindi si cola nella cavità rimanente, fino al livello del coperchio, dello solfo fuso, mentre l'estremità del filo di platino rimane scoperta al disopra del tappo, e serve a stabilire il contatto col polo positivo. Il disco di fluoruro di potassico, e lo strato di fluoruro di calcio, hanno lo scopo di evitare che il fluoro che si svilupperà nell'interno del cilindretto, in corrispondenza del filo di platino che funziona da polo positivo, arrivi in contatto collo solfo, col quale reagirebbe. In tali condizioni, come si vede, il diaframma di platino rimane perfettamente neutro, dal punto di vista elettrico; e non si incorre nell'inconveniente che l'acido fluoridrico porti in soluzione dei metalli estranei, come nel caso dell'impiego del rame. Una volta preparato così il coperchio, si riscalda debolmente il crogiuolo di platino, e quindi, con precauzione, lo si adatta al di sotto del coperchio stesso; in corrispondenza del bordo, in cui il crogiuolo arriva in contatto dello solfo, questo fonde, e, dopo raffreddamento, aderisce fortemente al crogiuolo, che vi si è introdotto per circa 1 cm., in modo da assicurare una chiusura ermetica e resistente.

Si riscalda quindi il tubo di rame a sviluppo *e*, e lo si applica in un apposito foro del coperchio, in corrispondenza della cavità catodica; per raffreddamento lo zolfo aderisce anche a questo tubo. I due tubi di rame *d* ed *e*, che servono rispettivamente allo sviluppo del fluoro da una parte, e dell'idrogeno dall'altra, sono avvolti, all'esterno, a serpentino; i serpentini sono inseriti in un manicotto (*m*), il cui interno può contenere un miscuglio frigorifero.

L'introduzione dell'acido fluoridrico anidro, insieme al fluoridrato, per rendere quello conduttore, si fa attraverso ad un'apposita apertura *g*, praticata ancora nel coperchio, apertura che si può chiudere mediante un tappo di solfo, che viene quindi fissato mediante fusione. Come si vede il riempi-

mento quindi è molto facile ed offre un grande vantaggio sul metodo di Poulenc e Meslans.

Dopo avere constata la perfetta tenuta dell'apparecchio in tutte le sue parti, facendo passare attraverso i due tubi *d* ed *e* una corrente d'aria secca, e verificato l'isolamento elettrico fra il crogiuolo ed il cilindretto, e fra questo e l'elettrodo *p*, si immerge il crogiuolo stesso entro un recipiente in cui si trova un miscuglio frigorifero; si introducono dapprima attraverso l'apertura (*g*) 3 o 4 gr. di fluoridrato potassico perfettamente secco, e quindi per mezzo di un imbuto di argento, la quantità di acido fluoridrico anidro di cui si dispone.Io ho potuto constatare che col mio apparecchio anche 5 gr. di acido fluoridrico anidro, sono sufficienti per permettere un'elettrolisi regolare. Si chiude tosto l'apertura coll'apposito tappo, e si tengono chiuse inoltre le estremità dei tubi *d* ed *e*, mediante due cannelli di rame, chiusi ad una estremità con mastice *chattetorn* (1), ed adattati quindi sui due tubi *d* ed *e*, con due tubicini di gomma. Montato così l'apparecchio, esso è pronto a qualunque momento per eseguire l'esperienza.

A tale scopo, si immerge il crogiuolo in cloruro di metile che bolle tranquillamente a — 23, contenuto preferibilmente entro un recipiente a doppia parete; si introduce un miscuglio frigorifero di ghiaccio e sale nel manicotto *m*, per trattenere le traccie di acido fluoridrico che possono venire trascinate dai due gas, si aprono i due tubi *d* ed *e*, e si stabilisce il contatto coi poli della sorgente elettrica e cioè in *n*, il polo negativo, in *p*, il polo positivo; io impiegai una corrente di 40 Volt, e 2-3 Ampère; e perciò nel circuito elettrico inserivo, oltre la resistenza, un voltmetro ed un amperometro. Dapprima la corrente oscilla, ma dopo alcuni minuti, essa diventa stazionaria, ed incomincia, attraverso il tubo *d*, uno sviluppo regolare di fluoro, che si può riconoscere per tutte le sue energiche proprietà caratteristiche, ed in particolar modo perchè carbonizza ed accende un pezzo di sughero avvicinato al tubo a sviluppo; per il tubo *e* si svolge l'idrogeno.

Per cui riassumendo, l'apparecchio da me proposto offre i seguenti vantaggi:

I. Vengono esclusi il rame, ogni saldatura metallica, e qualunque altro metallo che possa venire attaccato dall'acido fluoridrico.

II. È di facile costruzione e di pochissimo costo.

III. Si impiega un tappo di zolfo, che permette di isolare perfettamente, dal punto di vista elettrico, il diaframma di platino.

IV. Si può eseguire l'elettrolisi anche con quantità piccole (5 gr.) di acido fluoridrico anidro.

(1) Mastice costituito di un miscuglio di guttaperca, resina e catrame.

Chimica. — *Sul comportamento crioscopico reciproco di sostanze differenti fra loro per i gruppi* — CO — e — CH_2 — [1]. Nota di L. Mascarelli e I. Musatty, presentata dal Socio G. Ciamician.

Per le ragioni esposte in una precedente Nota [2] ci occorreva conoscere con più precisione di quanto non appaia dalla letteratura il comportamento crioscopico di dette sostanze.

Sempre per ragioni, già allora addotte, abbiamo preso in considerazione sostanze che, pure contenendo i gruppi citati, non potessero agire in forma enolica. A ciò soddisfano evidentemente le coppie:

I { difenilmetano: $C_6H_5CH_2C_6H_5$; benzofenone: $C_6H_5CO C_6H_5$;

II { dibenzile: $C_6H_5CH_2CH_2C_6H_5$; benzile: $C_6H_5CO CO C_6H_5$;

queste sostanze hanno anche il vantaggio, che tutte furono già usate come solvente crioscopico, per cui ci era facilitata la ricerca in proposito. Riassumiamo i risultati delle nostre esperienze e diamo le conclusioni, che da tali misure e dai dati, che già si trovano nella letteratura, si possono trarre circa il comportamento crioscopico reciproco.

Della costante di depressione molecolare.

Difenilmetano. — Essendoci noto privatamente, che il prof. Bruni aveva nel suo laboratorio, fatto eseguire ricerche, non pubblicate, sulla costante crioscopica del difenilmetano, ci rivolgemmo a lui, ed egli ci comunica quanto segue:

« Per talune ricerche, che per ora rimangono interrotte, appariva desiderabile di conoscere colla massima possibile esattezza la costante crioscopica del difenilmetano. Infatti, tale grandezza fu bensì determinata da Eykmann [3], ma se si tolgono le sostanze anormali ossidrilate, le sue misure

[1] Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Bologna.

[2] Mascarelli e Musatty, Rend. R. Acc. Lincei, *18*, II, 255 (1909).

[3] Zeit. f. Ph. Ch. *4*, 497 (1889).

si limitano all'impiego della naftalina e del fenetolo come sostanze disciolte. Da esse, togliendo pure le determinazioni a concentrazioni troppo elevate (sopra 6 per cento) si calcola un valore medio di $k = 66.4$. Questo non appariva però sufficientemente dimostrato.

D'altra parte M. Padoa nel suo lavoro di laurea, eseguito sotto la mia direzione, aveva (usando il difenile e l'etere dimetilico dell'idrochinone) trovato un valore assai più alto e cioè 71. Parendomi opportuno decidere tale questione, pregai il dott. M. Amadori di ripetere esperienze su scala assai più larga e con difenilmetano di varia provenienza. Si fece perciò arrivare difenilmetano dalle fabbriche C. A. F. Kahlbaum, G. Merck e Th. Schuchardt. Il prodotto di Merck dimostrò di contenere acqua in quantità considerevole. Gli altri due invece avevano un punto di fusione soddisfacente e si fecero quindi con ognuno di essi *tre* serie di misure, sciogliendovi rispettivamente naftalina, difenile e *p*-biclorobenzolo.

Il prodotto di Merck e la quantità degli altri due furono poi sottoposti a rigorosa purificazione, distillandoli ripetutamente e raccogliendo solo la frazione che bolliva assolutamente costante, poscia sottoponendola a ripetute congelazioni frazionate. Col prodotto così purificato furono eseguite *cinque* serie di determinazioni, due con naftalina, una con difenile, una con *p*-biclorobenzolo e una con *p*-bibromobenzolo.

I risultali sono riassunti nella tabella seguente:

Solvente: *difenilmetano*, Kahlbaum:

Sostanza sciolta	Concentrazioni	Abbassamenti termometrici	Costante crioscopica (k)
naftalina: $C_{10}H_8 = 128$	1.191	0.62	66.6
	2.265	1.19	67.2
	2.863	1.50	67.0
difenile: $C_{12}H_{10} = 154$	1.034	0.445	67.7
	2.273	0.995	67.4
	4.331	1.86	66.1
p-diclorobenzolo:	1.166	0.54	68.0
$C_6H_4Cl_2 = 147$	2.174	1.00	67.6
	4.081	1.845	66.4

Solvente: *difenilmetano*, Schuchardt:

naftalina	0.812	0.425	66.9
	3.900	2.01	65.9
difenile	1.262	0.555	67.7
	2.245	0.99	67.9
	3.601	1.55	66.2
p-biclorobenzolo	1.119	0.51	67.0
	2.136	0.98	67.4
	4.002	1.815	66.6

Solvente: *difenilmetano*, purificato in laboratorio:

Sostanza sciolta	Concentrazioni	Abbassamenti termometrici	Costante crisocopica (k)
naftalina	0.993	0.525	67.6
	2.024	1.07	67.6
	3.093	1.62	67.0
	1.249	0.67	68.7
	2.407	1.285	68.3
	3.537	1.86	67.3
difenile	0.986	0.435	67.9
	2.077	0.905	67.1
	3.936	1.69	66.1
p-diclorobenzolo	1.124	0.515	67.3
	3.183	1.445	66.7
	4.323	1.96	66.6
p-bibromobenzolo:	1.836	0.52	66.8
$C_6H_4Br_2 = 236$	2.795	0.80	67.5
	4.155	1.18	67.0

Si vede dai dati ora riportati, che esse sono perfettamente concordanti fra loro e dànno il valore medio generale $k = 67{,}2$ superiore di quasi una unità a quello di Eykman, differenza del resto pressochè trascurabile nella pratica. Il numero di Padoa è quindi invece indubbiamente troppo alto ».

Benzofenone. — Venne impiegato come solvente crioscopico da Eykman (loc. cit.) il quale vi sciolse: difenilmetano, timolo, acido fenilpropionico, aldossima. Siccome di queste sostanze quella che dà maggior garanzia di mostrare comportamento normale è il difenilmetano, così il valore di $k = 98$, dato dalle tavole del Landolt-Bornstein, è stato appunto ricavato dai valori avuti con difenilmetano. Nel caso nostro, trattandosi di decidere sul comportamento crioscopico di sostanze differenti pei gruppi $-CH_2-$ e $-CO-$, si presentava il dubbio, che il valore di k così determinato non rispondesse completamente al vero (qualora i due gruppi sunnominati potessero essere isomorfogeni). Conveniva quindi di rideterminare con altre sostanze la costante di depressione molecolare. Non occorse però far questo, perchè alcuni dati numerici pubblicati qualche anno fa da Padoa e Galeati [1] ci permisero di calcolare il valore seguente:

Corpo sciolto:	Valori di k	Media
m-dinitrobenzolo	108.2 — 105.1 — 98.07	103.8
chinone	94.4 — 88.1 — 86.7	89.7
resorcina	107.9 — 100.6 — 93.5	100.7
	Media generale: $k =$	98.0

[1] Gazz. Ch. It., *35*, I, 189 (1905).

che, come si vede, concorda perfettamente col valore, che si ricava dai dati di Eykman.

Questo ci dice subito, che il comportamento crioscopico del difenilmetano sciolto in benzofenone è normale.

Dibenzile. — La costante di depressione molecolare venne determinata da Garelli e Calzolari (1) e posta $k = 72$. Noi avemmo occasione di rifare, per altre ricerche, alcune determinazioni su un campione di dibenzile (proveniente dalla fabbrica Kahlbaum) che ricristallizzammo tre volte dall'alcool ordinario (p. f. 51°,5-52°). I nostri risultati sono pienamente concordanti con quelli avuti dai sopracitati osservatori: anche noi osservammo, che il dibenzile si presta assai bene a fare buone letture crioscopiche.

Solvente, *dibenzile*: $C_6H_5CH_2CH_2C_6H_5$; p. f. 51°,5-52°.
Corpo sciolto, *naftalina*: $C_{10}H_8 = 128$.

Numero d'ordine	Concentraz. in gr. per 100 gr. di solvente	Abbassamento termometrico (Δ)	Costante crioscopica (k)
1	0.843	0.48	72.9
2	2.201	1.24	72.1
3	0.855	0.50	74.8
4	1.923	1.11	73.9
5	3.031	1.605	67.8
		Media:	$k = 72.3$

Col valore $k = 72$ si calcola per mezzo della nota relazione di van't Hoff il calore di fusione $w = 29.3$. Bogojawlenski e Winogradow (2) che ebbero a determinarlo sperimentalmente più tardi, trovarono:

$$w = 30,36.$$

Benzile. — Venne impiegato pel primo da Auwers (3) che ne determinò la costante ($k = 105$) con fenetolo, naftalina, dinitrotoluolo. Questo Autore non fa osservare nulla circa il contegno del benzile nel solidificare; noi notammo, che il punto di congelamento della sostanza pura va crescendo man mano che essa rimane fusa, sicchè non si ottengono letture concordanti se non si lascia fuso per lungo tempo il benzile prima di determinare la sua temperatura di solidificazione. Questo fenomeno non è nuovo e non meraviglia chi si occupa di crioscopia.

Il calore di fusione del benzile che si calcola tenendo per k il valore 105 è $w = 20,4$, mentre sperimentalmente Bogojawlenski (4) trovò $w = 22,25$.

(1) Gazz. Ch. it., *29*, II, 268 (1899).
(2) Zeit. f. phys. Ch., *64*, 251 (1908).
(3) Zeit. f. Ph. Ch., *30*, 300 (1899).
(4) Schriften d. Dorpater Naturfor. Ges., *13*, 1 opp. Ch. Centralblatt, 1905, II, 946.

I. Misure crioscopiche colla coppia:

difenilmetano: $C_6H_5CH_2C_6H_5$; p. f. 26°; p. eb. 259°,
benzofenone: $C_6H_5CO C_6H_5$; d. f. 48°.

Le ricerche con questa coppia di sostanze ci vennero facilitate pel fatto che già nella letteratura (1) esistono determinazioni crioscopiche fatte sciogliendo difenilmetano in benzofenone. I pesi molecolari che in questo caso si calcolano pel difenilmetano sono (conformemente a quanto è detto sopra a proposito della costante di depressione molecolare del benzofenone) perfettamente normali (calcolato per $C_7H_{12} = 168$; trovato: 167,4; 164,6; 166,5).

Non avemmo quindi che a determinare crioscopicamente il peso molecolare del benzofenone sciolto in difenilmetano ed in questo caso pure ottenemmo valori normali:

Solvente, *difenilmetano*; p. f. 26°.
Corpo sciolto, *benzofenone*: $C_{13}H_{10}O = 182$.

Numero d'ordine	Concentraz. in gr. per 100 gr. di solvente	Abbassamento termometrico Δ	Peso molecolare (k=67)
6	1.061	0.39	182.3
7	2.190	0.81	181.1
8	3.672	1.34	183.6

II. Misure crioscopiche colla coppia:

dibenzile: $C_6H_5CH_2CH_2C_6H_5$; p. f. 51°,5-52°,
benzile: $C_6H_5CO CO C_6H_5$; p. f. 95°.

Le determinazioni fatte, usando il dibenzile come solvente, condussero a valori normali pel peso molecolare del benzile:

Solvente, *dibenzile*; p. f. 52°.
Corpo sciolto, *benzile*: $C_{14}H_{10}O_2 = 210$.

Numero d'ordine	Concentraz. in gr. per 100 gr. di solvente	Abbassamento termometrico Δ	Peso molecolare (k=72)
9	0.597	0.205	209.7
10	1.398	0.485	207.5
11	2.535	0.885	206.3
12	3.652	1.240	212.1
13	0.646	0.22	211.6
14	1.433	0.50	206.4
15	2.305	0.75	221.3
16	1.103	0.38	208.9
17	2.636	0.89	213.3
18	4.671	1.56	215.6
19	6.693	2.22	217.1

(1) Eykman, Zeit. f. Ph. Ch. *4*, 497 (1899).

Più difficili ad eseguirsi sono invece le misure, che si fecero usando il benzile come solvente. Nelle prime determinazioni, in cui si usò il dibenzile come corpo sciolto, ottenemmo pel peso molecolare di questo, valori assai disparati; solo ripetendo le misure ci accorgemmo che la temperatura di congelamento del benzile cresce ogni qualvolta la si ridetermina, e questo fenomeno si ripete per lungo tempo, così che i dati migliori, che potemmo avere, e che qui riportiamo, si ottennero solo dopo che il benzile fu tenuto allo stato fuso per 4-5 giorni, prima di fare la lettura del suo punto di congelamento.

Solvente, *benzile*; p. f. 95°.

Corpo sciolto, *dibenzile*: $C_{14}H_{14} = 182$.

Numero d'ordine	Concentraz. in gr. per 100 gr. di solvente	Abbassamento termometrico Δ	Peso molecolare (k=105)
20	0.7787	0.42	194
21	2.411	1.25	202
22	4.163	2.19	199
23	6.195	3.34	194

Considerando la difficoltà che si ha nel fare buone letture termometriche, noi riteniamo, che i valori del peso molecolare del dibenzile, per tal modo ottenuti, siano tali da poter ammettere un comportamento normale delle due sostanze.

Crediamo che queste misure, sebbene limitate, servano a far ammettere che le sostanze organiche differenti fra loro solo per i gruppi $-CH_2-$ e $-CO-$ hanno comportamento crioscopico normale, quando vengano sciolte reciprocamente l'una nell'altra. Conclusione questa che a noi interessava mettere in rilievo, perchè di essa ci siamo giovati in una precedente Nota.

Chimica. — *Sulla condensazione dell'azo-immide con l'acido fulminico* (1). Nota I del dott. F. Carlo Palazzo, presentata dal Corrispondente A. Peratoner.

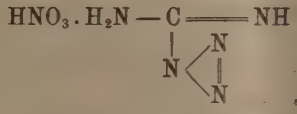
In continuazione delle mie ricerche sopra alcuni prodotti di addizione dell'acido fulminico ai quali si ricollegano notevoli quistioni teoretiche (2), ho intrapreso nell'anno testè passato lo studio della reazione fra l'acido azotidrico e l'acido fulminico, ed ho potuto recentemente assodare che al prodotto *immediato* di essa spetta in effetti quel carattere di notevole instabilità che già avevo indicato come probabile per una triazo-formossima $\frac{H}{N_3}>C=NOH$ (3). La mia previsione aveva il suo fondamento in alcune

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto chimico-farmaceutico della R. Università di Roma.

(2) Questi Rendiconti, XVI, I, 545, (1907); Gazz. chim. ital., *39*, II, 249 (1909)

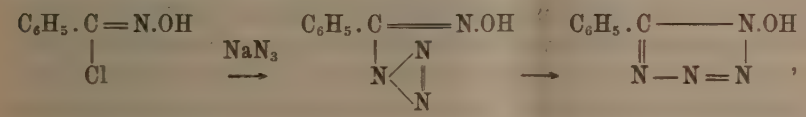
(3) Cfr. *Ueber einige Derivate der Knallsäure*, Verhandl. der Gesellsch. deut. Naturforscher u. Aerzte, 80. Versamml. Cöln 20-26 Sept. 1908, II. Teil 1. Hälfte, pag. 95.

interessanti esperienze del Thiele (1), e più ancora di Hantzsch e Vagt (2), dalle quali appunto risulta che in qualche derivato dell'acido azotidrico il gruppo triazoico si può facilmente aprire e prestarsi quindi, una volta trasformato in catena aperta, alla formazione di un anello *eterociclico* che comprende anche carbonio. Così, dal nitrato di diazo-guanidina del Thiele, per il quale Hantzsch e Vagt hanno poi confutata, com'è noto, la natura di composto diazoico, e dimostrata in sua vece la costituzione di derivato azo-immidico

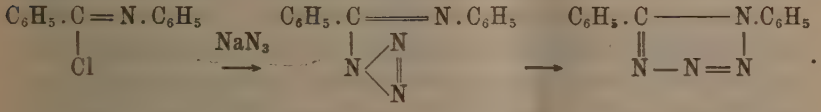


non si riesce, per azione degli alcali, e nemmeno per l'azione, più blanda, dell'etilato sodico, ad ottenere l'azide libera, ma si ricava (sempre che non avvenga scissione in N_3H e $CN.NH_2$) soltanto ammido-tetrazolo:

Più di recente, poi, M. O. Forster (3) ha constatato la sintesi di un N. ossi — C. fenil-tetrazolo nella reazione del triazoturo di sodio sul cloruro dell'acido benzidrossimico:



e similmente G. Schroeter (4) ha ottenuto un difenil-tetrazolo facendo agire azotidrato di sodio sul cloruro di benzenil-fenil-immide:



Anche in questi due casi, come in quello citato per il primo, del cosiddetto nitrato di diazo-guanidina, è sempre il doppio legame fra carbonio e azoto che fa giuoco nella isomerizzazione dell'azide in derivato tetrazolico, e così, p. es., secondo Forster, il doppio legame $>C=N-$ nell'azide

(1) Annalen der Chemie *270*, 1 (1892).
(2) Annalen der Chemie *314*, 339 (1900).
(3) Journ. Chem. Soc. *95*, 183 (1909).
(4) Berliner Berichte *42*, 3359 (1909).

dell'acido benzidrossimico disporrebbe ancora di tanta affinità residua da provocare senz'altro la isomerizzazione del derivato triazoico, indipendentemente da ogni reattivo o catalizzatore.

Ora, secondo le mie esperienze, questa medesima veduta si applica perfettamente al caso dell'acido fulminico; difatti il prodotto che è dato isolare nelle condizioni sotto descritte, dalla reazione della carbilossima sull'acido azotidrico, non è già la corrispondente azide, la triazo-formossima, ma, invece, soltanto un suo isomero, il quale, come subito dirò, possiede tutti i caratteri di un N. ossi-tetrazolo:

In tal modo, alle sintesi dei tetrazoli finora eseguite mediante l'acido azotidrico (secondo Hantzsch e Vagt, e secondo Forster o Schroeter) se ne aggiunge una nuova, nella quale la formazione transitoria dell'azide, che è comune a tutte, avviene per l'addizione diretta dell'acido azotidrico ad un solo atomo di carbonio bivalente.

Esperienze.

Dall'insieme delle osservazioni da me raccolte in ripetute preparazioni dell'ossi-tetrazolo sopra cennato, risulta con particolare evidenza che anche nella soluzione di fulminato sodico acidificata con acido azotidrico si stabiliscono, del pari che in quelle acidificate con i diversi idracidi alogenici, altrettanti stati d'equilibrio, i quali sono qui ulteriormente complicati dal fatto della isomerizzazione dell'azide. La triazo-formossima, per la quale, in base al confronto degli azoturi alcalini con i sali aloidi alcalini, sarebbe da prevedersi all'incirca una solubilità (negli acidi) intermedia fra quella della cloro- e quella della bromo-formossima, a somiglianza di queste non si precipita in alcun caso dal liquido fortemente acido di azo-immide, ma poichè il composto tetrazolico cristallizza da questo liquido solo dopo qualche tempo, è ovvio supporre che la separazione di esso dipende da un certo valore che deve innanzi tutto assumere la concentrazione della triazo-formossima solubile.

Per l'isolamento dell'N. ossi-tetrazolo ho in generale operato nel modo seguente. Ho distillato la maggior parte dell'azo-immide (basta raccogliere un volume di distillato uguale a $^1/_4$ del liquido acido totale) da una soluzione di 20 grammi di azoturo di sodio acida per acido solforico, e al distillato (per lo più del volume di 50 cmc.), raffreddato a — 12°, ho aggiunto in unica volta una soluzione di fulminato sodico (40-45 cmc.) proveniente

da 20 gr. di fulminato mercurico puro, e anch'essa raffreddata a — 12°. Il rapporto in peso fra le due sostanze corrisponde così, a un dipresso, a 1 molecola di fulminato sodico sopra 2 di azo-immide. Ho lasciato salire spontaneamente la temperatura della miscela a 25°-28°, poscia ho nuovamente raffreddato. Operando in tal modo, si può dopo 5-8 minuti già osservare la formazione di finissimi cristalli aghiformi, la quale sempre più aumenta fino a raggiungere un massimo dopo 20-30 minuti. Si filtra allora alla pompa la massa poltigliosa, si lava 3-4 volte con poca acqua a 0°, e si cristallizza dall'acqua senza molto protrarre l'ebollizione. Il prodotto così ottenuto forma aghi bianchi, lucenti, che fondono a 145° decomponendosi immediatamente dopo di un solo colpo, con viva deflagrazione. Una determinazione d'azoto eseguita sul prodotto cristallizzato due volte dall'acqua mi ha mostrato che la sostanza in parola corrisponde nella sua composizione alla formula grezza $C{=}NOH.N_3H$.

Gr. 0,0422 di sostanza fornirono cmc. 23,5 di azoto misurati a 13° ed a 752 mm.

	Trovato	Calcolato per CH_2ON_4
N %	65,09	65,11

Intanto, già da parecchi caratteri fisici si riconosce chiaramente che essa non può appartenere alla serie delle formossime sostituite (cloro-, bromo-, jodo-, tiocian-, nitro-formossima), per le quali da recente ho potuto mettere in evidenza, anche dal punto di vista dei caratteri fisici, la più stretta analogia. La sostanza è perfettamente inodora, si scioglie molto bene negli alcooli metilico ed etilico, in acetone, etere acetico, ma, a differenza delle succitate formossime, si scioglie solo mediocremente in etere etilico ed è affatto insolubile, anche a caldo, in benzolo ed in solfuro di carbonio, dal quale ultimo solvente, invece, parecchie delle suddette formossime, compreso l'acido metil-nitrolico (nitro-formossima), cristallizzano splendidamente. D'altra parte i cennati caratteri di solubilità coincidono notevolmente con quelli che sono conosciuti per il tetrazolo di Bladin (1).

Dal punto di vista della struttura di N. ossi-tetrazolo che attribuisco a questo prodotto sono poi interessanti il contegno con i sali ferrici e con quelli di argento e di mercurio, e più specialmente la completa demolizione a cui esso va soggetto nell'azione degli alcali e degli acidi molto concentrati.

In soluzione acquosa, il composto in quistione fornisce col cloruro ferrico — al pari di molti composti che contengono $>N.OH$ in catena eterociclica (2) — una debole colorazione rossa tendente al bruno, la quale non si può menomamente attribuire ad acido azotidrico libero, dappoichè la stessa

(1) Berichte, *25*, 1412 (1892); cfr. anche Thiele e Ingle, Annalen, *287*, 242-3 (1895).

(2) Cfr. A. Peratoner, questi Rendiconti XI, I, 332 (1902).

soluzione non precipita affatto per aggiunta di solo nitrato di argento; nè il precipitato che si ottiene, aggiungendosi successivamente acetato sodico, consta menomamente di azotidrato e fulminato d'argento. D'altronde la natura unica dei precipitati che la sostanza fornisce coi sali dei metalli pesanti risulta evidente dal solo fatto che il precipitato prodotto dall'acetato mercurico non è bianco, come il fulminato e l'azoturo, bensì di color giallo uovo.

Il contegno del prodotto con gli alcali corrisponde poi pienamente a quello mostrato dallo N. ossi-C. fenil-tetrazolo di Forster. A freddo, e in soluzione diluita, non si verifica alcuna alterazione; in soluzione fortemente alcalina (25-30 %) si produce, per riscaldamento anche blando, un vivo sviluppo di azoto. La quantità di azoto così svolta rappresenta a un dipresso una metà dell'azoto totale, mentre l'altra metà, nella quale va evidentemente compreso l'azoto ossimidico, si elimina sostanzialmente sotto forma di ammoniaca facile a identificarsi.

Gr. 0,0998 di sostanza, fatti bollire con idrato potassico in soluzione al 40 % (dentro un apparecchio analogo a quello di Schulze-Tiemann per l'acido nitrico), fornirono cmc. 24,5 di azoto misurati a 12° ed a 756 mm.

	Trovato	Calcolato per 2N
N %	29,0	32,55

Anche la scissione con acido cloridrico fumante da me eseguita in tubo chiuso, riscaldando per 4 ore a 190-205°, corrisponde esattamente a quella osservata da Thiele e Ingle [1] per il tetrazolo; nella scissione acida una metà dell'azoto si elimina pure allo stato elementare, ed una metà sotto forma di ammoniaca subendo anche qui il gruppo ossimidico riduzione da parte dell'acido formico che viene ossidato in anidride carbonica. Difatti, a scissione completa, ho constatato, nel gas compresso del tubo, anidride carbonica [2], mentre nel liquido acido non ho rinvenuto neppure traccia di acido formico o di idrossilammina. In seno al liquido era cristallizzato del cloruro ammonico; ridisciogliendo a caldo i cristalli ed evaporando a secchezza il liquido cloridrico, ho ottenuto quel sale del tutto scevro di sostanza organica e di idrossilammina, ed in rapporto ponderale con la sostanza primitiva molto vicino a quello di 2 molecole di sale ammoniaco per 1 di ossitetrazolo.

Infine, nella scissione con acido solforico concentrato, la quale avviene a temperatura alquanto più bassa, può facilmente identificarsi, fra gli altri prodotti, anche l'idrossilammina.

In una prossima Nota riferirò sopra un secondo prodotto che si isola ancora dalla reazione dell'acido fulmineo sull'azo-immide, e che, per i suoi caratteri, non costituisce neppur esso la triazo-formossima, bensì, con probabilità, un isomero e anch'esso di natura tetrazolica.

(1) Annalen *287*, pag. 245 (1895).

(2) Dopo completo raffreddamento il tubo venne aperto sopra acqua di barite.

Chimica. — *Di una nuova serie di ammoniacati solidi.* Nota di G. Poma [1], presentata dal Socio G. Ciamician.

Come è noto, l'acqua, l'ammoniaca ed altre numerose basi azotate presentano la tendenza ad associarsi con ioni scarsamente elettroaffini per dar luogo a composti complessi, che assai spesso, in condizioni fisiche opportune, possono esistere tanto allo stato solido che in soluzione.

Lo studio delle proprietà di tali composti, dei loro modi di formazione e dei loro limiti di solubilità presenta un notevole interesse, giacchè tali questioni si riconnettono con problemi sui quali oggi converge la generale attenzione dei chimici e che si riferiscono alla valenza, alla affinità ed allo stato dei corpi in soluzione. Gli idrati e gli ammoniacati infatti, fornirono a Werner gli esempî più dimostrativi su cui fondare la sua teoria sulla valenza, ed essi si prestano nel miglior modo per la determinazione dei numeri di coordinazione [2]; d'altro lato, parecchi autori sono propensi a ritenere che la formazione di complessi tra solvente e soluto sostenga una parte di singolare importanza, nel processo della dissociazione elettrolitica [3].

Per le ragioni ora esposte, credo non sia cosa priva affatto di interesse il descrivere una serie di ammoniacati da me preparata, di un tipo non ancora descritto nella letteratura, i quali partecipano ad un tempo del carattere dei composti complessi e di quello dei sali doppî.

Gli ammoniacati si formano per la unione di una o più molecole di ammoniaca con un catione metallico; nulla ancora si sa di preciso circa l'esistenza di ammoniacati solidi dovuti all'unione di ammoniaca con ioni negativi [4]. Il numero delle molecole di ammoniaca che possono far parte di ammoniacati solidi è variabilissimo per uno stesso sale e dipende, oltre che dalla natura dei sali impiegati, dalle modalità di preparazione e dalle condizioni fisiche alle quali sono sottoposti. Parecchi autori hanno potuto valutare la stabilità di questi sali complessi, così per esempio Isambert [5] misurò la tensione gassosa dell'ammoniaca negli ammoniacati solidi, Matignon [6] ed altri determinarono i loro calori di formazione.

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Parma, diretto da G. Plancher.

(2) Werner, *Neuere Auschauungen auf dem Gebiet der anorg. Chemie.* S. 108.

(3) Ciamician. Ztschr. phys. Chemie 6, 403 [1890]; 69, 96 [1909]; Werner. Zeitschr. phys. Chemie 3, 296; 20, 1; Konovaloff. Wied. Ann., 11, 161; Carrara. Gazz., 37, I, 525, ed altri.

(4) Abegg's Handbuch der anorg. Chemie, III, B. III, Abt. S. 76.

(5) Compt. rend., 66, 1259.

(6) Compt. rend., 123, 103.

I metodi di preparazione di questi complessi fino ad ora impiegati sono essenzialmente due: L'uno di essi consiste nel far passare sul sale solido una corrente d'ammoniaca gassosa; l'altro, nel cristallizzare l'ammoniacato dalle soluzioni acquoso- ammoniacali del sale corrispondente; talvolta è opportuno di facilitare la precipitazione del complesso, aggiungendo alla soluzione alcool etilico. Il metodo da me seguito è completamente diverso.

Parte sperimentale.

Versando a poco a poco ed agitando energicamente, in cinquanta centimetri cubici di una soluzione concentrata di ammoniaca acquosa resa satura di ioduro potassico, quindici centimetri cubici di soluzione a circa il venti per cento di solfato di nichel, si ottiene un precipitato voluminoso, colorato, in viola pallido, di cristallini microscopici, che si depongono rapidamente al fondo del recipiente. Il liquido sovrastante rimane incolore; esso non contiene neppure in tracce nè acido solforico, nè nichel, ciò che dimostra essere la precipitazione rispetto ad essi, quantitativa.

Il precipitato venne filtrato alla pompa, lavato con ammoniaca acquosa, con alcool e con etere, poscia, posto tra carta bibula, venne seccato a lieve calore.

Una prima analisi qualitativa permise di riconoscere che esso, oltre al nichel ed all'acido solforico, conteneva iodio, ammoniaca e potassio.

Una porzione pesata dell'ammoniacato solido venne sciolta in acido acetico e portata al segno con acqua distillata in un matraccino tarato da cento centimetri cubici. In diverse parti aliquote del liquido così preparato, vennero determinati quantitativamente, e poscia riferiti a cento centimetri cubici, i costituenti trovati prima, ad eccezione del potassio, che venne calcolato per differenza. Il nichel venne precipitato da una soluzione fortemente ammoniacale per via elettrolitica, usando un anodo rotante, l'ammoniaca venne determinata volumetricamente dopo averla spostata con soda contenente una piccola quantità di solfuro sodico, l'iodio e l'acido solforico coi metodi ordinarî.

Ecco i risultati analitici così ottenuti:

In gr. 4.3794 di ammoniacato solido erano contenuti:

		Trovato %	Teorico per $SO_4Ni(NH_3)_6 2KI$ %
di I	gr. 1.8752	42.88	43.12
» Ni	» 0.4332	9.89	9.97
» NH_3	» 0.7525	17.18	17.33
» SO_4	» 0.7070	16.15	16.30
» K	» 0.5817 (calcolato)	13.28 (calcolato)	13.28
	Gr. 4.3496	99.32	100,00

per ottenere un risultato così soddisfacente, ho dovuto prima analizzare parecchi campioni di questo ammoniacato, ottenendo sempre risultati molto concordanti, sebbene meno buoni di questi ora riferiti. Per togliere tutte le impurità che l'ammoniacato trascina con sè, è necessario lavarlo fuori filtro con ammoniaca acquosa, con alcool e con etere e poscia seccarlo a lievissimo calore. In quest'ultima operazione è necessario procedere con la massima cautela, perchè un riscaldamento o eccessivo o troppo prolungato, produrrebbe assai facilmente perdite di ammonica e liberazione di iodio.

In condizioni perfettamente analoghe, ma saturando la soluzione ammoniacale con bromuro o con cloruro potassico, invece che con ioduro, ho ottenuti i corrispondenti ammoniacati doppi, bromurati o clorurati, che alla analisi risultarono essere della stessa forma di quello precedentemente descritto.

A questo tipo di sali spetta dunque la formula:

$$SO_4 Ni (NH_3)_6 \,.\, 2KX$$

nella quale X sta ad indicare un atomo di cloro, di bromo o di iodio.

Tutti tre questi sali sono violetti, però posseggono intensità di colorazione diversa, così quello contenente cloro è più intensamente colorato di quello contenente bromo ed entrambi più di quello contenente iodio. Essi sono igroscopici, tendono a perdere ammoniaca assorbendo in sua vece dell'acqua, mentre il loro colore passa dal violetto al verde. La precipitazione avviene in modo quantitativo, sia per il nichel, che per l'acido solforico, quando si impiega ioduro o bromuro potassico ammoniacale, non così nel caso del cloruro.

Dopo di aver ottenuti i risultati di questa natura impiegando solfato di nichel, ho voluto sperimentare in analoghe condizioni coi solfati di cobalto, di rame, di zinco e di cadmio e con soluzioni ammoniacali sature di IK.

Nel primo caso ho ottenuto un precipitato leggermente colorato in rosa; nel filtrato, che era incolore, non ho trovato nè cobalto nè acido solforico.

Lasciato a sè, il precipitato accennava ad ossidarsi, assumendo una colorazione prima azzurra e poi bruna, contemporaneamente si liberava iodio. Per questo fatto non ho potuto seccarlo perfettamente; questa è probabilmente la ragione per cui i risultati analitici sono meno concordanti coi teorici, di quelli già esposti per l'ammoniacato doppio, ottenuto col solfato di nichel.

L'analisi dell'ammoniacato ottenuto con soluzione acquosa di $CoSO_4$ e con soluzione ammoniacale satura di IK, ha dato i seguenti risultati:

In gr. 8.0132 di ammoniacato erano contenuti:

		Trovato %	Teorico per $SO_4Co(NH_3)_6.2KI$ %
di I	gr. 3.372	42.08	43.0
» Co	» 0.8195	10.23	10.01
» NH_3	» 1.3520	16.90	17.30
» SO_4	» 1.307	16.32	16.30

come già nel caso dell'ammoniacato doppio del nichel, così anche in questo, ho creduto inutile dosare il potassio.

Questo risultato dimostra all'evidenza, come anche in questo caso, l'ammoniacato ottenuto, sia un sale doppio della formula:

$$SO_4 Co (NH_3)_6 . 2KI.$$

Operando con soluzione ammoniacale satura di BrK invece che con quella di IK, ho ottenuto risultati perfettamente analoghi.

Mescolando una soluzione acquosa di solfato rameico con una ammoniacale satura di IK, si ottiene un precipitato intensamente azzurro, molto instabile; non fu possibile lavarlo, sia perchè esso è assai solubile nelle stesse soluzioni acquose sature di ammoniaca, sia perchè con alcool e con etere si decompone. Analogamente ai casi precedenti, i risultati analitici fanno ritenere che la formula del composto così ottenuto, sia:

$$SO_4 Cu (NH_3)_6 . 2KI.$$

Ho avuto risultati simili anche impiegando i solfati di cadmio e di zinco, su di essi però non ho ancora esaurito le mie ricerche.

Mi è sembrato utile stabilire se era possibile ottenere ammoniacati doppi del tipo di quelli ora descritti, quando si sostituisse ai solfati dei metalli pesanti fin qui adoperati, altri sali solubili in acqua, ma provvisti di un anione diverso. Ho così preparato una soluzione abbastanza concentrata di clorato nicheloso, e l'ho versata, con le precauzioni sopra ricordate, in una soluzione acquoso-ammoniacale satura di ioduro potassico; ho ottenuto in tal modo un precipitato cristallino di aspetto perfettamente simile a quello ottenuto prima usando il solfato di nichel. Dopo di averlo filtrato alla pompa, l'ho lavato con acqua ammoniacale, con alcool e con etere e l'ho seccato a lieve calore. Ho sciolto una porzione pesata del prodotto in acido solforico assai diluito e l'ho portata al segno in un matraccino da 100 centimetri cubici L'analisi fu da me condotta nello stesso modo seguito prima, soltanto mi fu necessario eseguire immediatamente la titolazione dell'ione iodio, giacchè la presenza dell'acido clorico causava rapidamente la ossidazione dell'acido iodidrico, mentre per riduzione dall'acido clorico, si andava formando acido cloridrico. Dopo di aver titolato, col metodo Volhard, l'acido iodidrico; per determinare l'acido clorico alcalinizzavo fortemente una parte aliquota della soluzione primitiva con idrato sodico, al liquido aggiungevo una certa quantità di lega di Devarda e poscia riscaldavo su bagnomaria per alcune ore; dopo avere acidificato con $H_2 SO_4$ e filtrato, titolavo insieme gli ioni cloro e iodio e per differenza calcolavo la quantità di acido clorico presente. Eseguii analogamente la preparazione e l'analisi del prodotto, anche quando, invece delle soluzioni ammoniacali sature di IK, usai quelle di bromuro o di cloruro potassico ottenendo i corrispondenti ammoniacati doppi, bromurato o clorurato.

L'analisi di un campione di quest'ultimo ha dato i seguenti risultati:

In gr. 5.6284 di ammoniacato secco erano contenuti:

		Trovato %	Teorico per $(ClO_3)_2 Ni(NH_3)_6 . 2KCl$ %
di Cl' (ione)	gr. 0.7974	14.47	14.87
» Ni	» 0.6830	12.13	12.30
» NH_3	» 1.1850	21.05	21.39
» ClO'_3	» 1.9300	34.30	35.03

L'analisi degli altri due ammoniacati contenenti bromo e iodio, diede risultati soddisfacenti, simili a quelli ora riportati: mi è quindi lecito affermare che nelle sopra esposte condizioni, si ottengono i tre ammoniacati doppi della formula:

$$(ClO_3)_2 Ni(NH_3)_6 . 2KX$$

Anche in questo caso si ottiene quantitativamente la precipitazione del sale di nichel impiegato, soltanto quando si usino soluzioni ammoniacali di ioduro e di bromuro potassico.

Ripetendo analogamente il procedimento descritto con clorato cobaltoso, si ottengono gli ammoniacati della formula:

$$(ClO_3)_2 Co(NH_3)_6 . 2KX$$

in cui X sta a rappresentare un atomo di iodio o di bromo.

In questo caso però non ho potuto ottenere l'ammoniacato contenente cloro e ciò concordemente a quanto ho potuto osservare allorchè operavo con solfato cobaltoso. Non ho ancora studiato la formazione di ammoniacati doppi preparati partendo dai clorati di rame, di zinco e di cadmio.

Finalmente ho cercato di ottenere sali doppi partendo dal nitrato o dal cloruro di nichel, ma fino ad ora i risultati furono negativi. Operando nel solito modo si ottengono bensì precipitati analoghi nell'apparenza a quelli già descritti, ma all'analisi essi risultarono concordemente essere ammoniacati semplici della formula:

$$Ni(NH_3)_6 X_2$$

Sarà interessante stabilire, per la reazione di cui mi occupo, quale influenza abbia, sulla formazione di questi ammoniacati, la natura degli ioni dei sali usati per prepararli. Nel corso di queste ricerche, per esempio, non ho ancora potuto preparare ammoniacati che al posto di X contengano un anione che non sia un alogeno, d'altra parte ho osservato che se invece delle soluzioni ammoniacali di un sale aloide di potassio, si impiegano quelle contenenti un sale corrispondente di sodio o di litio, l'ammoniacato doppio si forma con molto maggior difficoltà.

Finalmente credo opportuno mettere in rilievo che la qui descritta reazione, oltre condurre alla preparazione di numerosi ammoniacati doppi, non ancora conosciuti, permette di prepararne altri già noti, con un metodo assai più rapido e comodo di quelli attualmente in uso. Ho osservato infatti che saturando con un sale alcalino terroso assai solubile, una soluzione di ammoniaca concentrata e versando in questa la soluzione acquosa di un nitrato o di un cloruro di un metallo pesante che in soluzione formi facilmente degli ammoniacati, precipita assai spesso un ammoniacato semplice contenente il metallo pesante e l'anione del sale assai solubile, sciolto prima in ammoniaca. Siccome in tutte queste esperienze ho sempre operato con ammoniaca concentrata in grande eccesso, così ho sempre ottenuto i composti esaaminici.

In una Nota che verrà pubblicata quanto prima, cercherò di completare lo studio di queste reazioni.

Chimica. — *Azione dell'acido azotidrico sulla metil-carbilammina. Sintesi di omologhi del tetrazolo* (1). Nota di E. Oliveri-Mandalà, presentata dal Corrispondente A. Peratoner.

L'acido azotidrico reagisce con molta facilità con gli isonitrili. Dall'azione di esso sulla metil-carbilammina io ho ottenuto un composto che all'analisi è risultato essere formato dall'unione di una molecola di acido azotidrico con una molecola di isonitrile $N_3H.CNCH_3$.

Però questa sostanza, data la sua stabilità, non può essere considerata come un composto di addizione

$$\begin{matrix} H \\ N_3 \end{matrix}\!\!>\!C = N.CH_3$$

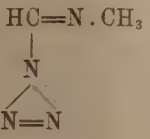
perchè in tale caso, trattata con l'acqua, dovrebbe eliminare acido azotidrico e con gli acidi scomporsi nell'ammina corrispondente ed in acido formico, mentre essa non accenna a decomporsi nemmeno dopo lunga ebollizione. Dagli alcali però la sostanza viene completamente scissa in CO_2, metilammina, NH_3 e azoto; una decomposizione analoga a quella che avviene col tetrazolo.

Nella reazione quindi fra l'acido azotidrico e la metil-carbilammina solamente come prodotto intermedio si deve ammettere il composto di addizione $N_3H.CNCH_3$, perchè la facile reazionabilità del gruppo triazo $-N\begin{matrix} N \\ \| \\ N \end{matrix}$ dà luogo immediatamente ad una condensazione intramolecolare

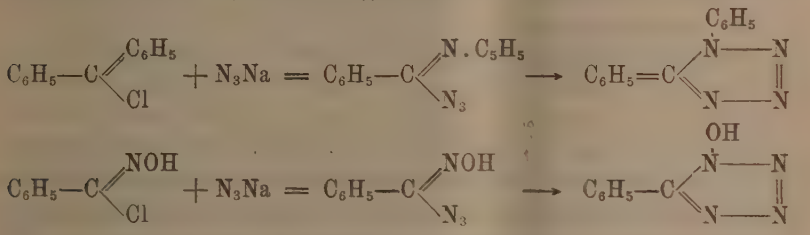
(1) Lavoro eseguito nel R. Istituto Chimico di Palermo.

con formazione dell'anello eterociclico del tetrazolo

Ora la reazionabilità del gruppo triazo nell'aggruppamento



trova riscontro in alcune reazioni dell'azoturo di sodio eseguite dal Forster (1) sul cloruro dell'acido benzidrossammico e dalla Schroeter (2) sul cloruro di benzanilide, dalle quali si ottenne, passando alle corrispondenti azidi, rispettivamente il difenil- e l'ossi-feniltetrazolo



PARTE SPERIMENTALE.

Si fa gocciolare a poco a poco la metil-carbilammina su l'acido azotidrico anidro e diluito con un eguale volume di etere assoluto. Durante la esperienza avviene un leggiero riscaldamento e la temperatura sale di pochi gradi. Indi si mette il tutto a ricadere a b. m. circa un quarto di ora per completare la reazione. Dopo completo raffreddamento si osservano due strati ben distinti, uno superiore oleoso costituito dal prodotto della reazione che odora fortemente di metil-ammina, ed uno inferiore costituito dall'etere. Senza separare i due strati si distilla a pressione ridotta per scacciare l'etere e l'eccesso di carbilammina; rimane così un olio giallo chiaro che col riposo dopo breve tempo solidifica in un ammasso di cristalli durissimi. Seccati su lastra di porcellana porosa e sciolti in etere a caldo, cristallizzano per raffreddamento in prismi duri allungati a base quadrangolare, i quali fondono a 36-37°.

(1) Journ. Chem. Soc. 95, 183, 1909.
(2) Berichte 42, 3360, 1909.

Essi sono molto solubili in acqua e in alcool, discretamente in benzolo, insolubili a freddo in etere, poco a caldo.

I. All'analisi gr. 0,2903 di sostanza fornirono gr. 0,3027 di CO_2 e gr. 0,1405 di H_2O.

II. Gr. 0,0731 di sostanza diedero cc. 41,8 di N a 17° e 763^{mm}.

Su 100 parti:

	Calcolato per $C_2H_4N_4$	Trovato I	Trovato II
C	28,57	28,43	—
H	4,76	5,37	—
N	66,66	—	66,29

Una determinazione di peso molecolare in benzolo conduce ad una formula semplice.

Gr. 0,1227 di sostanza sciolti in gr. 12,99 di benzolo ne abbassarono il punto di congelamento di 0°,47.

K del benzolo = 50

Peso mol. calcolato per $C_2H_4N_4$	Trovato
84	99

Scissione con gli alcali. — Se si fa bollire la sostanza con gli alcali concentrati, essa viene completamente decomposta. Avviene un forte sviluppo di azoto e nel distillato si riscontra assieme a metilammina, dell'ammoniaca. Il liquido rimasto nel palloncino fu fatto bollire con acido solforico. Nel distillato si ricercò l'acido formico con risultato negativo.

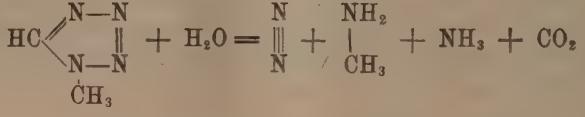
Una determinazione quantitativa di azoto ha dato:

Gr. 0,0687 di sostanza fatti bollire con una soluzione acquosa concentrata di idrato potassico in un piccolo apparecchio Schultze e Tiemann svolsero cc. 19,5 di azoto a 13° e 765^{mm}.

Ed in 100 parti:

	Calcolato per $C_2H_4N_4$	Trovato
2N	33,33	33,53

La decomposizione è andata dunque nel senso espresso dall'equazione seguente:



il che prova che si tratta effettivamente di un derivato del tetrazolo.

Infatti la scissione con potassa è avvenuta analogamente a quella del tetrazolo, il quale decomposto con acido solforico, fornisce quantitativamente due atomi di azoto, ammoniaca e anidride carbonica (1).

Mi riservo di estendere queste ricerche ad altri isonitrili, per vedere se tale reazione è di ordine generale per la sintesi dei derivati omologhi del tetrazolo.

Zoologia. — *Ricerche sul numero degli Anofeli infetti nell'Agro romano durante il periodo della cura e della profilassi contro la malaria, nell'anno 1909* (2). Nota dei dott. Giovanni Noè ed Ercole Matteuzzi, presentata dal Socio B. Grassi.

Era nostra intenzione attendere che le ricerche invernali e primaverili dell'anno corrente fossero terminate, prima di darne alla stampa i risultati. Ma la fioritura di polemiche, sbocciate in questi ultimi tempi nei giornali politici, intorno all'efficacia ed alla praticità dei metodi profilattici in vigore, ci ha indotti ad anticipare la pubblicazione di quella parte dei nostri studî, che può recare nel dibattito la nota inconfutabile dettata dai fatti positivi. Ed invero, quale risposta migliore al quesito sull'efficacia di una campagna antimalarica che quella data dalla percentuale degli anofeli infetti, riscontrata durante lo svolgimento di quella e stabilita colla più rigorosa cautela? Poichè, se non può sempre accettarsi il giudizio che la percentuale degli anofeli infetti debba crescere coll'aumentare dell'intensità epidemica, sarebbe impossibile ammettere la relazione inversa, cioè, da una parte diminuzione di questa, dall'altra aumento di quella.

Per questo motivo, noi crediamo che l'esame degli anofeli di una località fatta mira di una campagna antimalarica sia il mezzo più sicuro per misurare l'efficacia dell'opera spesa allo scopo di curare la malaria acuta e cronica e soprattutto per mettere sull'avviso il sanitario che credesse di esser riuscito a sopprimere i focolai di infezione.

Ciò, a nostro avviso, non può sempre risultare dall'esame clinico dei soggetti in cura, tenuto conto delle lunghe latenze a cui può andar soggetta la malaria e della possibilità che, in tali condizioni, persone apparentemente risanate alberghino invece gameti e gametociti capaci di infettare anofeli.

Qualunque opera di bonificamento umano dovrebbe anzi sempre essere accompagnata e seguita da una metodica e rigorosa ispezione degli anofeli, la quale, si badi, è assai più facile e negli effetti assai più pratica dell'esame del sangue dei malarici, perchè come già bene osservò il prof. Grassi, nello

(1) Thiele e Ingle, Liebig's Ann. 287, 241, 1895.

(2) Lavoro eseguito nell'Istituto di Anatomia comparata della R. Università di Roma.

stomaco di un anofele passa assai più sangue che non in un preparato sotto l'occhio di un microscopista (1).

Ciò premesso, ci siamo proposti, colle nostre ricerche, di accertare se, concordemente colle statistiche ufficiali di questi ultimi anni, attestanti una considerevole diminuzione di malaria nell'Agro romano, anche la percentuale degli anofeli infetti sia andata diminuendo a paragone di quella stabilita negli anni 1899 e 1900, nei quali o non fu fatta profilassi medicamentosa o questa fu eseguita in modo incompleto.

Raccolta degli anofeli. — Le nostre ricerche furono concentrate in due località dell'Agro facilmente accessibili, precisamente: *Porto* e *Maccarese*, note come sommamente malariche.

Poche ed inconcludenti ricerche abbiamo fatto ad *Ostia* per la difficoltà di giungervi.

Le zanzare venivano raccolte nei luoghi intorno alle abitazioni, sedi abituali dell'*Anopheles claviger;* cioè, nelle stalle, nei canili, nei pollai, nei porcili, nei fienili, nelle latrine ed in tutti quei piccoli ripari che di consueto si trovano intorno alle case di campagna. Nelle abitazioni abbiamo raccolto sempre poche zanzare, o perchè le retine alle porte ed alle finestre, lasciano penetrare solo scarsissimi anofeli, o perchè, specialmente a Maccarese, il soffitto delle stanze è troppo alto per essere accessibile: in tali casi occorrerebbero scale molto lunghe e ci è stato invece impossibile trovarle.

Esame delle zanzare. — Sulle zanzare si possono fare praticamente due sorta di indagini: l'esame dell'intestino al quale aderisce il parassita durante la maggior parte dello sviluppo anfigonico, e l'esame delle ghiandole salivari, nelle quali si trovano gli sporozoiti destinati ad essere inoculati.

La prima ricerca è relativamente più facile e rapida della seconda, l'abbiamo quindi preferita, come quella che ci permetteva di esaminare una grande quantità di zanzare; prima norma per stabilire una percentuale essendo quella di poter calcolare sopra molto materiale.

Abbiamo però eseguito talora delle ricerche nelle ghiandole salivari e ne sarà fatto cenno a luogo opportuno.

Risultato delle ricerche. — Riferiremo qui il risultato delle ricerche eseguite dal 1° giugno al 31 dicembre, perchè quelle fatte dal 31 dicembre fino ad oggi, verranno pubblicate alla fine del corrente semestre.

GIUGNO.

Località di origine delle zanzare	Anofeli esaminati	Numero degli infetti
Porto	220	4
Maccarese	170	1
Ostia	155	0
	545	5

(1) Grassi B., *Studii di uno zoologo sulla malaria,* 2ª edizione 1901.

Delle 4 zanzare infette di Porto, *una* aveva molte cisti mature, *tre* abbondanti anfionti a stadî medî di sviluppo.

La prima zanzara infetta fu riscontrata il 9 giugno, data, come vedremo in seguito, che coincide quasi con le precedenti constatate da altri autori.

L'unico anofele infetto trovato a Maccarese aveva poche cisti a stadî medî di sviluppo; esso fu osservato il 17 giugno.

Luglio.

Località di origine delle zanzara	Anofeli esaminati	Numero degli infetti
Porto	622	16
Maccarese	526	7
Ostia	289	0
	1437	23

Delle 16 zanzare infette di Porto, 4 avevano sporozoiti alle ghiandole salivali, tre avevano stadi giovanissimi, le altre avevano parassiti a stadî vari intermedî.

Le prime quattro facevano parte di due blocchi diversi di zanzare, di un certo numero delle quali furono appunto esaminate, oltre l'intestino, anche le ghiandole salivari: precisamente su 85 anofeli del primo blocco due avevano le ghiandole salivari piene di sporozoiti, una terza era infetta all'intestino; su 78 del secondo blocco due anofeli erano infetti alle ghiandole salivari (uno abbondantemente) e due all'intestino (uno di questi era appunto quello abbondantemente infetto anche alle ghiandole salivari).

Agosto.

Località di origine delle zanzare	Anofeli esaminati	Numero degli infetti
Porto	972	12
Maccarese	295	2
Torrimpietra	132	0
Palidoro	144	1
Magliana	72	0
	1615	15

Nessuna zanzara esaminata alle ghiandole salivari meno una.

Quasi tutti gli anofeli esaminati avevano parassiti a stadi avanzati di sviluppo; due anofeli di Porto avevano anche parassiti giovanissimi (probabilmente terzo giorno di infezione) insieme con amfionti quasi maturi. Un anofele di Porto aveva soltanto una cisti con corpi bruni; le ghiandole salivari di questo anofele erano immuni.

Fu constatata una grande diminuzione di zanzare a Maccarese ed alla Magliana. In quest'ultima località verso la metà del mese non si potè trovare neppure un anofele. Da circa un mese infatti si erano prosciugati tutti i paludelli circostanti.

Lo stesso era accaduto a Maccarese ove le zanzare abbondavano solo nei caselli ferroviari 35 e 36 cioè verso la palude delle Paglie ed ai caselli 28 e 30 verso il Bottegone: scarsissime al Procoio nuovo.

SETTEMBRE.

Località di origine delle zanzare	Anofeli esaminati	Numero degli infetti
Porto	730	6
Maccarese	218	2
Ostia	69	0
	1017	8

Le zanzare di Ostia sono state esaminate anche alla ghiandole salivari. Gli anofeli sono tornati ad abbondare anche a Maccarese.

OTTOBRE.

Località di origine delle zanzare	Anofeli esaminati	Numero degli infetti
Porto	456	5
Maccarese	407	3
	863	8

Degli otto anofeli infetti cinque avevano stadî giovanissimi.

NOVEMBRE.

Località di origine delle zanzare	Anofeli esaminati	Numero degli infetti
Porto	400	5
Maccarese	322	3
	722	8

Delle 400 zanzare di Porto, 92 furono esaminate oltre che all'intestino, anche alle ghiandole salivari; in questo blocco di 92 furono riscontrate due zanzare infette alle ghiandole salivari; una di esse inoltre aveva qualche cisti con corpi bruni (12 novembre).

Gli anofeli erano stati raccolti nelle abitazioni e nelle stalle.

DICEMBRE.

Località di origine delle zanzare	Anofeli esaminati	Numero degli infetti
Porto	265	3
Maccarese	347	4
	612	7

Di questi anofeli furono esaminati tanto l'intestino quanto le ghiandole salivari. Dei tre riscontrati infetti a Porto uno aveva anfionti quasi maturi (9 dicembre) gli altri due sporozoiti alle ghiandole salivari.

Dei 4 di Maccarese due avevano anfionti in degenerazione bruna; uno di essi presentava anche cisti svuotate, in ambedue però le ghiandole salivari non erano infette; gli altri due erano infetti alle ghiandole salivari. Le zanzare sono state prevalentemente raccolte nelle stalle e nelle grotte; pochissime furono rinvenute nelle case.

Discussione dei risultati. — Dagli specchi precedenti risulta, che dati utili a nostro riguardo sono quelli fornitici dalle ricerche condotte a Maccarese ed a Porto. In queste località fu fatta la maggior raccolta di anofeli, ed ivi furono eseguite con regolarità e metodo la ispezioni opportune. Abbiamo già detto perchè ad Ostia non fu potuto fare altrettanto. Del resto, a noi importava di avere a disposizione, per una statistica più vicina al vero, il maggior numero possibile di dati, concernenti una determinata località: e ciò non poteva ottenersi da indagini troppo estensive. Concentrare e ripetere senza sazietà le osservazioni fu il nostro programma ed è solo in virtù di tale metodo che possiamo trarre dal nostro lavoro conclusioni precise e valevoli.

Senza dubbio, sarebbe stato sommamente interessante insistere nelle ricerche ad Ostia, ove su 513 anofeli non fu rinvenuto alcuno infetto. Ma le condizioni di Ostia esigerebbero almeno una operosità assai maggiore di quella che noi abbiamo data alle ricerche di quest'anno. Ad Ostia infatti c'è un numero enorme di anofeli, mantenuti dai grandi collettori della bonifica, che non asciugano mai. Sterminato poi il numero degli anofeli in giugno ed in luglio nelle case situate in vicinanza del Polder, che costituisce forse il più pericoloso focolare di anofeli di tutta la rete dei canali. Gli anofeli sono quindi ad Ostia in continuo, quotidiano aumento, almeno sino alla fine di luglio e durante il mese di settembre. Ciò posto, la percentuale degli infetti è molto difficile a stabilirsi, od almeno esigerebbe molta assiduità di lavoro; ciò che non abbiamo potuto fare, per le ragioni già addotte.

Del resto, i risultati surriferiti delle indagini eseguite sulle zanzare di Ostia, non debbono recare troppa meraviglia, perchè i 513 anofeli furono raccolti in quattro riprese. (Le zanzare raccolte furono assai di più, forse il

doppio: ma le forti scosse che subiscono i veicoli sulla Via Ostiense ne distrussero gran parte). Le ricerche fatte ad Ostia sono quindi troppo incomplete e scarse per autorizzare una qualsiasi conclusione.

Veniamo invece a considerare le risultanze delle indagini eseguite a Porto ed a Maccarese.

Di Porto furono esaminati complessivamente 3665 anofeli, dei quali 51 furono riscontrati infetti, con una percentuale cioè di 1,31; questa percentuale però sale in luglio fino a 2,57 (16 infetti su 622 esaminati).

Di Maccarese furono esaminati complessivamente 2285 anofeli, dei quali 22 furono riscontrati infetti, con una percentuale cioè di 0,91: anche qui la percentuale è più forte in luglio, elevandosi sino ad 1,33; a dicembre, poi, è un po' superiore ad 1.

L'elevarsi della percentuale in luglio è dovuta molto probabilmente alla consueta immigrazione dalla montagna di braccianti, per i lavori della mietitura e della trebbiatura; questo personale è notoriamente costituito in massima parte di individui che già precedentemente (i più l'anno antecedente) hanno sofferto malaria, contratta in analoghe circostanze; esso rappresenta quindi un pericolosissimo focolare d'infezione che ogni anno si immette nel quadro già fosco del paesaggio malarico, ad aggravarvi l'epidemia. A Porto, ad esempio, quest'anno, verso la metà di luglio, si era già totalmente rinnovato il personale dell'ara Calabresi; quasi tutti gli operai erano stati assaliti dalle febbri malariche ed avevano dovuto, dopo cure locali incomplete, lasciare il lavoro per recarsi all'ospedale.

Un'altra elevazione della percentuale si sarebbe dovuto verificare in ottobre, cioè dopo l'immigrazione delle squadre destinate ai lavori di semina. Quest'anno invece la percentuale in ottobre si è mantenuta relativamente bassa. Forse hanno contribuito a ciò due circostanze: una, l'abbassamento della temperatura, (già piuttosto mite nell'estate decorsa), verificatasi al limitare dell'autunno con un anticipo abbastanza notevole rispetto agli altri anni (specialmente avuto riguardo alla temperatura del mattino e della sera); orbene, all'abbassarsi della temperatura gli anofeli di solito si riparano nelle stalle ove si alimentano quasi esclusivamente del sangue degli animali, oppure nelle case. In queste però il numero degli anofeli — è questa l'altra circostanza a cui alludevamo — fu da noi riscontrato quest'anno sempre scarso, appunto per l'applicazione della protezione meccanica, la quale, benchè incompleta e trascurata dalle persone, ha sempre tuttavia la grande efficacia, forse non ben valutata da tutti gli studiosi di malaria, di evitare che molte zanzare si infettino qualora alcuno degli abitanti, febbricitante o no, abbia gameti circolanti. La profilassi meccanica funziona così non solo come protezione dei casigliani, ma anche come moderatrice dell'infezione degli anofeli.

Per quale ragione, a Maccarese, la percentuale media è così bassa, al disotto cioè di quella (1 per cento) indicata da Grassi nelle ricerche del 1899-1901?

Si potrebbe anche qui addurre come spiegazione il freno dell'applicazione della profilassi meccanica; ma il vero è che la maggior parte degli anofeli infetti proveniva dai caselli ferroviarî compresi fra il 28 e 36 (con che non voglio dire che quivi la percentuale fosse molto superiore). Invece al Procoio, ove non c'è protezione meccanica, le zanzare infette furono rarissime. La spiegazione forse non è difficile, pensando che di popolazione stabile a Maccarese ce n'è pochissima (in agosto e settembre si riduce proprio a pochi individui) e che questa poca usa generalmente curarsi con qualche diligenza, assistita com'è dalla Sezione locale della Croce Rossa. Nel giugno e nel luglio, poi, il numero degli anofeli è enorme a Maccarese, ciò che potrebbe anche contribuire ad abbassare solo apparentemente il numero assoluto degli anofeli infetti, ossia la percentuale; in settembre, poi, quando si verifica la ripresa del quantitativo di anofeli, vi è troppo scarsa popolazione per determinare un'alta percentuale.

Diverse invece sono le condizioni di Porto, ove la popolazione stabile è superiore a quella di Maccarese e soprattutto è più addensata. Forse qui contribuì a mantenere alta la percentuale delle zanzare infette lo stato di salute assai poco soddisfacente della popolazione; a Porto infatti quest'anno c'è stata molta malaria, e grave; la maggior parte poi della popolazione non si usa le cure necessarie. In tali condizioni diviene grave il fatto che l'applicazione delle retine, tranne ai caselli ferroviarî, ove pure è assai difettosa, rappresenti ormai solo il documento di un periodo storico: le retine, o non ci sono più, o, dove esistono, cadono a brandelli, rôse dalla ruggine o sfondate dalle bestie o dall'uomo stesso.

Ma rappresentano le cifre riportate le percentuali vere delle zanzare infette?

Il grande numero di zanzare esaminate raccolte a brevi intervalli in blocchi di 200 o 300 per volta, ci affida che la statistica segnata rispecchi realmente o molto approssimativamente lo stato delle cose. Soltanto, noi crediamo che il numero delle zanzare infette sia maggiore di quello da noi indicato. Infatti i nostri calcoli sono fondati semplicemente sull'esame dell'intestino delle zanzare. L'esame delle ghiandole salivari è stato per lo più, come abbiamo detto più sopra, appositamente trascurato. Quando però noi lo abbiamo fatto, abbiamo veduto la percentuale alzarsi considerevolmente. Veggansi infatti le annotazioni che seguono al quadro di luglio. Da esso risulta che su 85 anofeli di Porto, dei quali furono esaminati l'intestino e le ghiandole salivari, due erano infetti alle ghiandole salivari, uno all'intestino; e su 78 esaminati allo stesso modo, alcuni giorni appresso, ne furono trovati tre infetti, uno all'intestino, uno alle ghiandole salivari, un altro all'intestino ed alle ghiandole salivari. Come si vede su 163 anofeli ne furono trovati infetti 4 alle ghiandole salivari. Così pure aumenta la percentuale per Porto in novembre e per Maccarese in dicembre (veggansi gli specchi

relativi) essendosi fatto l'esame delle ghiandole salivari. Non v'ha dubbio quindi che se avessimo potuto estendere la ricerca alle ghiandole salivari di tutti gli anofeli esaminati, la percentuale sarebbe salita.

Non possiamo poi escludere che nonostante la somma cura usata nello esame, qualche caso di infezione non possa esserci sfuggito nei primissimi stadî, specialmente se l'infezione fosse stata scarsa. Ciò è accaduto certamente per le zanzare infette allo stadio di amfionte libero nel lume intestinale; poichè molto frequentemente accade di dover sezionare anofeli contenenti ancora sangue nello stomaco.

Per tutte queste ragioni riteniamo che le cifre 1,31, 0,91 indicate rispettivamente per Porto e per Maccarese rappresentino solo la percentuale minima od almeno una percentuale al di sotto della vera.

MEMORIE
DA SOTTOPORSI AL GIUDIZIO DI COMMISSIONI

A. Perroncito. — *Sui mitocondri e apparato reticolare interno delle cellule spermatiche e relative modificazioni durante la divisione cellulare.* Pres. dal Socio B. Grassi.

E. M.